

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de Materiales

Optimización y desarrollo de nuevas funcionalidades en nanoláseres de estado sólido

Tesis doctoral
David Hernández Pinilla

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de Materiales

Optimización y desarrollo de nuevas funcionalidades en nanoláseres de estado sólido

Memoria presentada por:
David Hernández Pinilla
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por
Luisa E. Bausá López
Pablo Molina de Pablo

Doctorado en Materiales Avanzados y Nanotecnología
Madrid, Noviembre 2019

**A mis abuelos,
a mis padres**

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Justificación de la temática.....	1
1.2. Objetivos y aportación original.....	4
1.3. Trabajos compendiados.....	8
1.4. Estructura de la tesis.....	9
1.5. Referencias.....	10
2. El LiNbO₃.....	15
2.1. Propiedades estructurales y ferroelectricidad.....	15
2.2. Propiedades ópticas.....	18
2.3. Configuraciones geométricas.....	20
2.4. Referencias.....	22
3. Los sistemas Nd³⁺:LiNbO₃ y Er³⁺-Yb³⁺:LiNbO₃.....	26
3.1. El sistema Nd ³⁺ :LiNbO ₃	28
3.2. Nd ³⁺ :LiNbO ₃ como láser de estado sólido.....	31
3.2.1. Propiedades láser del sistema Nd ³⁺ :LiNbO ₃	32
3.2.2. Fenómenos no lineales de conversión de frecuencias en sistemas láser.....	36
3.2.3. Parámetros principales de los sistemas láser convencionales.....	37
3.3. El sistema Er ³⁺ -Yb ³⁺ :LiNbO ₃	39
3.3.1. El ion Er ³⁺ en LiNbO ₃	39
3.3.2. El ion Yb ³⁺ en LiNbO ₃	40
3.3.3. Conversión de frecuencias NIR-VIS en el sistema Er ³⁺ -Yb ³⁺ :LiNbO ₃	42
3.4. Referencias.....	44

4. Resonancias de plasmones superficiales localizados.....50

4.1. Control de la respuesta óptica de nanoestructuras plasmónicas....	53
4.1.1. Entorno de las nanoestructuras plasmónicas.....	54
4.1.2. Tamaño de las nanoestructuras plasmónicas.....	54
4.1.3. Geometría de las nanoestructuras plasmónicas.....	56
4.2. Acoplo plasmónico entre NPs metálicas.....	56
4.2.1. Dímeros.....	56
4.2.2. Cadenas de NPs.....	58
4.3. Interacción entre LSPRs e iones TR^{3+}	60
4.3.1. Acoplo plasmónico con la radiación de excitación y emisión de iones TR^{3+}	66
4.3.2. Intensificación plasmónica en sistemas de conversión de frecuencias entre iones TR^{3+}	62
4.4. Láseres plasmónicos con emisión en la nanoescala.....	64
4.5. Referencias.....	70

5. Materiales y métodos experimentales.....78

5.1. Preparación y caracterización de cristales ferroeléctricos ópticamente activos.....	78
5.1.1. Preparación de muestras.....	78
5.1.2. Caracterización óptica: Microscopía Nomarski.....	80
5.2. Preparación y caracterización de nanoestructuras plasmónicas....	82
5.2.1. Litografía ferroeléctrica.....	82
5.2.2. Caracterización óptica: Microscopía de campo oscuro.....	86
5.2.3. Caracterización óptica: Espectroscopia de absorción.....	87
5.2.4. Caracterización morfológica: Microscopía electrónica de barrido.....	89
5.3. Montajes experimentales: Microscopía confocal.....	89
5.4. Referencias.....	94

6. Resumen global.....97

6.1. Resumen de los artículos compendiados.....	97
- Artículo 1.....	102
- Artículo 2.....	110
- Artículo 3.....	119
- Patente de invención española.....	133

7. Conclusiones..... 140

- Conclusiones.....	140
- Publicaciones.....	143

Capítulo 1

Introducción

1.1 Justificación de la temática

Los nuevos retos en campos emergentes basados en nanotecnología y nanociencia precisan de fuentes de luz coherente de tamaños muy reducidos en escalas nanométricas. Estos dispositivos capaces de generar luz a tan reducidas escalas pueden ocasionar toda una revolución tecnológica en campos como sensórica, imagen, telecomunicaciones o biomedicina. Sin embargo, la generación de luz en volúmenes sub-micrométricos se ha visto limitada principalmente por el fenómeno de difracción óptica, por lo que es necesario el uso de conceptos físicos y diseños fundamentalmente distintos a los convencionales para su desarrollo.

Una de las aproximaciones más prometedoras de los últimos años para reducir el tamaño de dispositivos fotónicos se basa en el uso de nanoestructuras metálicas. Este tipo de nanoestructuras se caracteriza por presentar *resonancias de plasmones superficiales localizados (LSPRs)* cuyo origen reside en el acoplamiento de los campos electromagnéticos de la luz con oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción del metal. Estas resonancias son capaces de producir una alta localización de los campos electromagnéticos en las fronteras metal/dieléctrico con dimensiones espaciales inferiores a la longitud de onda de la luz involucrada en el proceso [Gramotnev 2010, Schuller 2010]. De esta forma, las nanoestructuras metálicas son capaces de intensificar la radiación electromagnética cuya frecuencia coincida con la frecuencia natural de las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción del metal, actuando de este modo como nano-antenas. Gracias a estas excepcionales propiedades ópticas, las nanoestructuras metálicas han permitido la amplificación de fenómenos tales como la fluorescencia [Lorenzo 2013, Sánchez-García 2017], los procesos no lineales cuya inherente baja eficiencia puede ser ampliamente mejorada [Lehr 2015, Gómez-Tornero 2017, Hernández-Pinilla 2017] o la dispersión Raman [Benz 2016], cuya intensificación mediante este tipo de nanoestructuras constituye la base del fenómeno de dispersión Raman mejorada en superficie o “*SERS*” [Pilot 2019], que se utiliza en dispositivos sensores comerciales en la actualidad.

En este contexto, la combinación de nanoestructuras metálicas con medios de ganancia óptica capaces de compensar las pérdidas óhmicas inherentes a los metales permitió la consecución de los primeros nanoláseres plasmónicos en 2009 [Hill 2009,

Oulton 2009, Noginov 2009]. Desde entonces, se han reportado variedad de trabajos demostrando operación láser en la nanoescala a distintas longitudes de onda mediante láseres plasmónicos basados en la combinación de diferentes nanoestructuras metálicas y medios de ganancia óptica. Entre estos últimos, se han utilizado una variedad de semiconductores [Ma 2011, Sidiropoulos 2014, Bermúdez-Ureña 2017, Ning 2019], colorantes orgánicos [Meng 2013, Yang 2015, Wang 2017, Guo 2019] y, más recientemente, láseres de estado sólido (LES) [Molina 2016, Hernández-Pinilla 2018, Sánchez-García 2019, Hernández-Pinilla 2019].

La notable reducción del volumen modal que permite el confinamiento del campo electromagnético inducido por las nanoestructuras metálicas provoca importantes mejoras en las principales características de este tipo de láseres. En particular, es posible obtener una drástica reducción de la potencia umbral de bombeo, el aumento de la eficiencia láser y la redistribución de la emisión en modos híbridos plasmónico-fotónicos [Hernández-Pinilla 2018, Sánchez-García 2019], así como una modificación en la direccionalidad de la radiación láser emitida [Yang 2015, Lin 2019]. Así, el salto cualitativo en el rendimiento láser demostrado por estos dispositivos ha demostrado ser de utilidad en múltiples campos con potenciales aplicaciones en sensórica [Ma 2014, Wang 2016, Galanzha 2017, Wang 2017B, Cheng 2018], bioimagen de alta resolución [Cho 2016], así como en almacenamiento masivo de datos e interconexiones ópticas en circuitos integrados [Ma 2019], o monitores 3D (*displays*) y holografía avanzada [Hill 2014].

Sin embargo, a pesar de la gran diversidad de diseños experimentales y configuraciones geométricas desarrolladas [Wu 2019], existe una alta demanda enfocada a aumentar las funcionalidades de estos sistemas para ampliar su utilización como herramientas imprescindibles en diferentes campos de la nanociencia y la nanotecnología. Hasta el inicio de este trabajo de tesis, la operación de los láseres plasmónicos estaba restringida a una única frecuencia de emisión. Los escasos trabajos que reportaban emisión láser en la nanoescala a diferentes longitudes de onda se basaban en la asociación de varios dispositivos nanoláser, cada uno operando a una longitud de onda diferente [Ma 2012, Lu 2014, Wang 2017]. De este modo se conseguía operar a múltiples longitudes de onda a costa de una limitación en el tamaño y la reproducibilidad de los dispositivos finales. En contraste, una de las nuevas funcionalidades desarrolladas a lo largo de la tesis consiste en la obtención de nanoláseres con operación simultánea a múltiples longitudes de onda en un único dispositivo [Hernández-Pinilla 2018]. La disponibilidad de un único dispositivo láser con emisión multilínea en diferentes rangos espectrales de forma simultánea supone un aumento en la miniaturización de este tipo de láseres y podría permitir el desarrollo de dispositivos altamente compactos e integrables de potencial utilidad en *displays* de ultra alta resolución.

Por otra parte, además de la operación multilínea, se pueden incrementar las funcionalidades de estos sistemas extendiendo el rango espectral de operación láser disponible en la nanoescala o mediante la reducción de la anchura espectral de la línea láser. Por un lado, nuevas longitudes de onda de emisión permitirían el uso de los nanoláseres en un mayor rango de potenciales aplicaciones centradas en biomedicina o en monitorización medioambiental. Por otra parte, la obtención de nanoláseres con reducidas anchuras de línea representa un importante reto tecnológico debido al inherente ensanchamiento de la línea producido por las pérdidas intrínsecas de los metales plasmónicos. Disponer de sistemas láser con emisiones altamente monocromáticas y confinadas en la nanoescala podría suponer un avance en aplicaciones en el campo de la sensórica, la espectroscopia de alta resolución, etc.

El enfoque utilizado durante la tesis para diseñar y obtener fuentes de luz coherentes multifuncionales con alto confinamiento espacial se basa en la combinación de las propiedades ópticas de nanopartículas (NPs) metálicas con un tipo de materiales de alto interés, que actualmente es utilizado de forma extensa en diferentes campos: los sistemas ferroeléctricos.

Los sistemas ferroeléctricos representan una extensa familia de materiales multifuncionales que combinan excelentes propiedades piezoeléctricas, electro-ópticas y piro-eléctricas. Entre estos sistemas, algunos materiales son especialmente interesantes por presentar amplias regiones espectrales de transparencia y por su capacidad de ser activados ópticamente mediante la incorporación de iones activos en su red cristalina, como es el caso del LiNbO_3 objeto de estudio de esta tesis, el RbTiOPO_4 (RTP) o el BaMgF_4 (BMF) entre otros. Además, la presencia de cargas de superficie en estos materiales es un factor clave que permite a las superficies ferroeléctricas actuar como “plantillas” para organizar o anexionar diferentes tipos de nanoestructuras en su superficie siguiendo un determinado patrón de dominios ferroeléctricos. Hasta la fecha se ha demostrado la organización selectiva sobre las superficies de cristales ferroeléctricos de nanoestructuras orgánicas, biológicas o metálicas mediante un proceso sencillo y de bajo coste denominado *litografía ferroeléctrica* [Kalinin 2004] (ver capítulo 5). Mediante esta técnica, es posible anexionar NPs metálicas para obtener sistemas híbridos plasmónico-ferroeléctricos que permitan aprovechar la influencia de nanoestructuras plasmónicas en los fenómenos ópticos originados por la emisión de iones trivalentes de tierras raras (TR^{3+}). En particular, a lo largo del trabajo de tesis se fabricaron cadenas lineales de NPs de Ag en la superficie de las fronteras de dominios ferroeléctricos de cristales de $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Este tipo de nanoestructuras presenta una respuesta plasmónica espectralmente amplia que abarca las regiones desde el visible (VIS) hasta el infrarrojo cercano (NIR). De este modo, es posible el solape espectral de las LSPRs con las bandas de absorción y/o emisión de los iones de TR^{3+} , permitiendo la interacción entre ambos sistemas y dando lugar a la intensificación de la luminiscencia de estos iones. [Yraola 2013, Hernández-Pinilla 2017, Ramírez 2019].

En este contexto, la combinación de láseres de estado sólido (LES) con nanoestructuras plasmónicas ha demostrado ser una plataforma eficiente para la obtención de fuentes de luz coherente en la nanoescala. Los resultados obtenidos a lo largo de la tesis permiten extender las ventajas inherentes de los LES, tales como una gran estabilidad química y una alta calidad de línea láser, a regiones espectrales en las que hasta ahora típicamente operaban los materiales semiconductores y los colorantes orgánicos. Asimismo, el desarrollo de nanoláseres con capacidad de operar simultáneamente a distintas longitudes de onda constituye un requisito tecnológico de alto valor, ya que permitiría disponer de dispositivos de generación de radiación multilínea con alto brillo en regiones nanométricas con vistas a potenciales aplicaciones tecnológicas. Por último, la integración de nanoláseres basados en LiNbO_3 con otras funciones fotónicas tales como modulación de intensidad, guía de ondas o conversión de frecuencias en un único chip fotónico podría dar lugar también a nuevas aplicaciones en campos como computación cuántica, telecomunicaciones o sensores. Los resultados obtenidos se expondrán en mayor detalle en la siguiente sección y en el capítulo 6.

1.2 Objetivos y aportación original

Los objetivos generales en los que se centra el trabajo de tesis incluyen la demostración de nanoláseres basados en plataformas híbridas plasmónico-ferroeléctricas con características novedosas o mejoradas, respecto a las previamente obtenidas, con el fin de ampliar el rango de aplicabilidad de estos sistemas en dispositivos ópticos ultra-compactos. Para ello se han estudiado configuraciones cristalográficas alternativas a las previamente usadas para la fabricación de dispositivos fotónicos, se han explotado procesos de mezcla de frecuencias en la nanoescala con el fin de conferir multifuncionalidad a los nanoláseres desarrollados y se han estudiado diferentes configuraciones de bombeo con el objetivo de mejorar las características espectrales de los LES en la nanoescala.

Asimismo, se han realizado estudios sobre la influencia de las LSPRs y sus posibles fenómenos de intensificación asociados en los procesos de transferencia de energía entre iones TR^{3+} inmersos en un cristal ferroeléctrico.

Los resultados más relevantes están registrados en los trabajos compendiados. La contribución original presentada en la tesis corresponde fundamentalmente al trabajo de carácter experimental que se realizó bajo la orientación de los directores y en colaboración con el resto de miembros del Grupo de Espectroscopía Láser de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), así como al trabajo referente al análisis de los resultados. Aunque en capítulos posteriores se expone un resumen más detallado del trabajo realizado, a continuación se describen de forma general los aspectos en los que se participó de forma directa:

- Preparación de las muestras mediante el corte y pulido de los cristales $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ que se utilizaron durante los experimentos. El crecimiento de los cristales utilizados en los experimentos de la tesis fue realizado en colaboración con miembros del Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Las muestras obtenidas constituirán los sustratos ferroeléctricos que conforman las plataformas híbridas.
- Preparación de las muestras mediante litografía ferroeléctrica (ver capítulo 3), una técnica consistente en la utilización de procesos de formación de arreglos de NPs metálicas mediante procesos fotoquímicos. Las nanoestructuras obtenidas constituyen el segundo componente de las plataformas híbridas plasmónico-ferroeléctricas.
- Utilización de técnicas ópticas entre las que destacan: estudios espectroscópicos mediante microscopía de fluorescencia y estudios de ganancia láser en la nanoescala mediante la utilización de microscopía confocal.

De forma más específica, se estudió, en primer lugar, la intensificación plasmónica de emisiones generadas mediante procesos de conversión de frecuencias infrarrojo-visible (IR-VIS) en cristales de LiNbO_3 . En este trabajo, se fabricaron cadenas de NPs de Ag en las fronteras de los dominios ferroeléctricos de un cristal de $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ mediante la técnica de litografía ferroeléctrica anteriormente mencionada. La pareja de iones $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ fue elegida por presentar una gran eficiencia de conversión de radiación IR a radiación VIS en este sustrato [Cantelar 1998]. Estos experimentos constituyen el primer estudio de la influencia de nanoestructuras plasmónicas sobre la luminiscencia generada por conversión de frecuencia IR-VIS mediante transferencia resonante de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ en un cristal volumétrico ópticamente activo. Asimismo, el trabajo supone una aproximación alternativa a la mayoría de trabajos publicados hasta la fecha basados en estos iones, en los que se utilizan cristales de tamaños nanométricos para estudiar el fenómeno de intensificación plasmónica en este tipo de emisiones. La importancia de la intensificación plasmónica de emisiones procedentes de procesos de conversión de frecuencias en cristales volumétricos de LiNbO_3 podría suponer una rápida integración en circuitos fotónicos, en los que el uso de este material es ampliamente utilizado [Boes 2018].

En segundo lugar se realizaron experimentos centrados en optimizar y extender las funcionalidades de los nanoláseres plasmónicos de estado sólido. Para ello, se utilizaron configuraciones geométricas y diseños alternativos a los reportados para un nanoláser de estado sólido recientemente desarrollado por el grupo [Molina 2016]. En particular, los experimentos de ganancia óptica se llevaron a cabo utilizando cristales de $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ sobre los que se fabricaron cadenas de NPs de Ag.

Una primera aproximación consistió en el uso de la configuración geométrica “corte y” que permite el acceso a transiciones ópticas de carácter π del Nd^{3+} , entre las que se encuentra la transición *Stark* con la mayor sección eficaz de emisión estimulada del sistema (véase Capítulo 3). El acceso a este tipo de transiciones permitió obtener acción láser a una longitud de onda de 1085 nm por primera vez. Además, el aumento de la sección eficaz de emisión estimulada proporcionada por las transiciones π y el acceso a un coeficiente no lineal del LiNbO_3 de mayor valor permitió observar por primera vez la generación simultánea de procesos no lineales de conversión de frecuencias en este tipo de sistemas. Este resultado constituye el primer ejemplo de un único dispositivo láser capaz de operar simultáneamente a diferentes longitudes de onda en distintas regiones espectrales en la nanoescala (484 - 487 nm, 532 nm y 1085 nm) y dio lugar a la consecución de una patente de invención española. Cabe destacar que, por vez primera en este tipo de sistemas nanoláser, fue necesario incluir MgO durante el crecimiento del cristal ($\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$) para mitigar el daño fotorrefractivo inducido por el alto valor del coeficiente electro-óptico del LiNbO_3 en esta geometría.

Adicionalmente, se ha obtenido acción láser en la nanoescala a una longitud de onda de 1.38 μm mediante la utilización de un nivel terminal del ion Nd^{3+} perteneciente al nivel $^4\text{I}_{13/2}$ (véase capítulo 2). Este dispositivo constituye el primer nanoláser de estado sólido que opera en este rango espectral, de importancia para aplicaciones tecnológicas, ya que se sitúa en la segunda ventana de mínimas pérdidas de telecomunicaciones ópticas así como en la segunda ventana biológica. Además, se ha demostrado la posibilidad de mejorar las prestaciones de dicho láser mediante bombeo en diferentes bandas de absorción óptica del ion Nd^{3+} que presentan acoplamiento a la resonancia plasmónica en un amplio rango espectral que va desde los 600 nm hasta los 900 nm. De esta forma, se ha desarrollado un nanoláser capaz de operar a longitudes de onda tecnológicamente relevantes, aumentando el rango espectral de operación de este tipo de dispositivos, que se prevé será de utilidad en nuevas aplicaciones.

Por último, cabe destacar que durante los experimentos se ha obtenido un resultado pionero en el campo de los nanoláseres plasmónicos. Se ha demostrado que es posible generar una reducción de la anchura espectral de la línea láser en las proximidades de una cadena plasmónica de NPs con respecto a la anchura obtenida para operación láser en configuración volumétrica (en ausencia de NPs). Se ha demostrado que el efecto está relacionado con la eficiencia del ritmo de bombeo y depende notablemente de las longitudes de onda de bombeo óptico involucradas en el proceso. Gracias a este efecto plasmónico, se ha registrado la anchura de línea láser más estrecha de un sistema con emisión láser en la nanoescala ($\Delta\omega = 0.2 \text{ cm}^{-1}$). Los resultados obtenidos al respecto son relevantes desde el punto de vista de aplicaciones que requieran sistemas de gran monocromaticidad integrados en plataformas altamente compactas con una excelente calidad de línea.

En general, los resultados obtenidos durante la tesis doctoral se consideran satisfactorios habiendo revelado la presencia de nuevos fenómenos cuya comprensión se considera de gran relevancia para dotar a los láseres en la nanoescala de nuevas propiedades con potencial aplicación en variedad de campos emergentes asociados con la nanociencia, la información cuántica o los circuitos ópticos ultra-compactos entre otros. Estos resultados están registrados en los trabajos compendiados en el capítulo 6.

1.3 Trabajos compendiados

Las investigaciones llevadas a cabo en el transcurso de la tesis doctoral han dado lugar, hasta la fecha, a tres artículos científicos y un artículo de revisión (*review*). En este trabajo se compendian los tres artículos científicos mencionados.

1. Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped LiNbO₃ crystal

D. Hernández-Pinilla, P. Molina, J.L. Plaza, L.E. Bausá, M.O Ramírez
Optical Materials **63**, 173-178 (2017).

2. Multiline operation from a single plasmon-assisted laser

D. Hernández-Pinilla, P. Molina, C. de las Heras, J. Bravo-Abad, L.E. Bausá, M.O Ramírez
ACS Photonics **5**, 406-412 (2018).

3. Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser

D. Hernández-Pinilla, J. Cuerda, P. Molina, M. O Ramírez, L.E. Bausá
ACS Photonics **6**, 2327-2334 (2019).

Otras publicaciones directamente relacionadas con el tema de la tesis doctoral:

4. Hybrid plasmonic-ferroelectric architectures for lasing and SHG processes at the nanoscale

M.O Ramírez, P. Molina, A. Gómez-Tornero, D. Hernández-Pinilla, L. Sánchez-García, S. Carretero-Palacios, L.E. Bausá.
Advanced Materials **2019**, 1901428 (2019).

Además, los resultados obtenidos durante el periodo de tesis han dado lugar a una patente de invención española titulada “*Nanoláser de estado sólido multifrecuencia*”, con referencia P2016/619, y a trece comunicaciones en congresos nacionales e internacionales, de las cuales cinco han correspondido a charlas invitadas (cuatro impartidas por miembros del grupo y una por el autor de este trabajo).

1.4 Estructura de la tesis

El manuscrito está estructurado del siguiente modo:

El capítulo presente incluye una introducción general en la que se justifica la temática de la tesis y se explican los principales objetivos del trabajo, así como una explicación sobre la aportación original del autor y la presentación de los artículos compendiados.

A fin de facilitar su comprensión, los tres capítulos siguientes aportan un resumen de los aspectos más importantes relacionados con el trabajo de tesis. En particular, el capítulo 2 resume las principales propiedades ópticas y estructurales del cristal ferroeléctrico LiNbO_3 . En el capítulo 3 se introduce la espectroscopía de los sistemas $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ y del $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ como constituyentes básicos de las plataformas híbridas plasmónico-ferroeléctricas, así como un resumen de los fundamentos de los LES y del fenómeno de conversión de frecuencias por transferencia resonante de energía involucrado en los experimentos. Por último, en el capítulo 4 se resumen los aspectos básicos de las LSPRs generadas por nanoestructuras metálicas, que constituyen el otro componente de las plataformas híbridas utilizadas durante la tesis. Al final de dicho capítulo se revisa el estado actual relacionado con el desarrollo de nanoláseres.

A continuación, el capítulo 5 resume brevemente los materiales y las técnicas experimentales utilizadas a lo largo de la tesis doctoral.

El capítulo 6 contiene un resumen global de los resultados del trabajo de tesis. Tras este resumen se incluyen las tres publicaciones científicas compendiadas en esta memoria y la patente de invención española *“Nanoláser de estado sólido multifrecuencia”* obtenida a raíz de los experimentos de la tesis.

Por último, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas del desarrollo del trabajo y se incluyen la totalidad de las publicaciones del autor incluyendo aquellos de temática ajena a esta tesis.

1.5 REFERENCIAS

- [Benz 2016] F. Benz, M. K. Schmidt, A. Dreismann, R. Chikkaraddy, Y. Zhang, A. Demetriadou, C. Carnegie, H. Ohadi, B. de Nijs, R. Esteban, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, “Single-molecule optomechanics in picocavities”, *Science* **354**, 726 (2016).
- [Bermúdez-Ureña 2017] E. Bermúdez-Ureña, J. Tutuncuoglu, J. Cuerda, C. L.C Smith, J. Bravo-Abad, S. I. Bozhevolnyi, A. Fontcuberta i Morral, F. J. García-Vidal, R. Quidant, “Plasmonic waveguide-integrated nanowire laser”, *Nano Lett.* **17**, 747 (2017).
- [Boes 2018] A. Boes, B. Corcoran, L. Chang, J. Bowers, A. Mitchell, “Status and potential of Lithium Niobate on Insulator (LNOI) for photonic integrated circuits”, *Laser Photonics Rev.* **12**, 1700256 (2018).
- [Cantelar 1998] E. Cantelar, J. A. Muñoz, J. A. Sanz-García, F. Cussó, “ Yb^{3+} to Er^{3+} energy transfer in LiNbO_3 ”, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8893 (1998).
- [Cheng 2018] P.-J. Cheng, Z.-T. Huang, J.-H. Li, B.-T. Chou, Y.-H. Chou, W.-C. Lo, K.-P. Chen, T.-C. Lu, T.-R. Lin, “High-performance plasmonic nanolasers with a nanotrench defect cavity for sensing applications” *ACS Photonics* **5**, 2638 (2018).
- [Cho 2016] S. Cho, M. Humar, N. Martino, S. H. Yun, “Laser particle stimulated emission microscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 193902 (2016).
- [Galanzha 2017] E. I. Galanzha, R. Weingold, D. A. Nedosekin, M. Sarimollaoglu, J. Nolan, W. Harrington, A. S. Kuchyanov, R. G. Parkhomenko, F. Watanabe, Z. Nima, A. S. Biris, A. I. Plekhanov, M. I. Stockman, V. P. Zharov, “Spaser as a biological probe”, *Nat. Commun.* **8**, 15528 (2017).
- [Gómez-Tornero 2017] A. Gómez-Tornero, C. Tserkezis, L. Mateos, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “2D arrays of hexagonal plasmonic necklaces for enhanced second harmonic generation”, *Adv. Mater.* **29**, 1605267 (2017).
- [Gramotnev 2010] D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, “Plasmonics beyond the diffraction limit”, *Nat. Photonics* **4**, 83 (2010).
- [Guo 2019] R. Guo, M. Nečada, T. K. Hakala, A. I. Väkeväinen, and P. Törmä, “Lasing at K Points of a honeycomb plasmonic lattice”, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 013901 (2019).

- [Hernández-Pinilla 2017] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, J. L. Plaza, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “*Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped LiNbO₃ crystal*”, *Opt. Mater.* **63**, 173 (2017).
- [Hernández-Pinilla 2018] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, C. de las Heras, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “*Multiline operation from a single plasmon-assisted laser*”, *ACS Photonics* **5**, 406 (2018).
- [Hernández-Pinilla 2019] D. Hernández-Pinilla, J. Cuerda, P. Molina, M. O. Ramírez, L. E. Bausá, “*Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser*”, *ACS Photonics* **6**, 2327 (2019).
- [Hill 2009] M. T. Hill, M. Marell, E. S. P. Leong, B. Smalbrugge, Y. C. Zhu, M. H. Sun, P. J. van Veldhoven, E. J. Geluk, F. Karouta, Y. S. Oei, R. Nötzel, C. Z. Ning, M. K. Smit, “*Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides*”, *Opt. Express* **17**, 11107 (2019).
- [Hill 2014] M. T. Hill, M. C. Gather, “*Advances in small lasers*”, *Nat. Photonics* **8**, 908 (2014).
- [Kalinin 2004] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Álvarez, X. J. Lei, Z. H. Hu, R. Shao, J. H. Ferris, “*Ferroelectric lithography of multicomponent nanostructures*”, *Adv. Mater.* **16**, 795 (2004).
- [Lehr 2015] D. Lehr, J. Reinhold, I. Thiele, H. Hartung, K. Dietrich, C. Menzel, T. Pertsch, E.-B. Kley, A. Tunnermann, “*Enhancing second harmonic generation in gold nanoring resonators filled with Lithium Niobate*”, *Nano Lett.* **15**, 1025 (2015).
- [Lin 2019] Y. Lin, D. Wang, J. Hu, J. Liu, W. Wang, J. Guan, R. D. Schaller, T. W. Odom, “*Engineering symmetry - breaking nanocrescent arrays for nanolasing*”, *Adv. Funct. Mater.* 1904157 (2019).
- [Lozano 2013] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. K. Rodríguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, J. Gómez Rivas, “*Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources*”, *Light Sci. Appl.* **2**, e66 (2013).
- [Lu 2014] Y. J. Lu, C. Y. Wang, J. Kim, H. Y. Chen, M. Y. Lu, Y. C. Chen, W. H. Chang, L. J. Chen, M. I. Stockman, C. K. Shih, S. Gwo, “*All-color plasmonic nanolasers with ultralow thresholds, autotuning mechanism for single-mode lasing*”, *Nano Lett.* **14**, 4381 (2014).

- [Ma 2011] R-M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, G. Bartal, X. Zhang, “Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection”, *Nat. Mater.* **10**, 110 (2011).
- [Ma 2012] R-M. Ma, X. Yin, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, “Multiplexed and electrically modulated plasmon laser circuit”, *Nano Lett.* **12**, 5396 (2012).
- [Ma 2014] R-M. Ma, S. Ota, Y. Li, S. Yang, X. Zhang, “Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity”, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 600 (2014).
- [Ma 2019] R-M. Ma, R. F. Oulton, “Applications of nanolasers”, *Nat. Nanotechnol.* **14**, 12 (2019).
- [Meng 2013] X. Meng, A. V. Kildishev, K. Fujita, K. Tanaka, V. M. Shalaev, “Wavelength-tunable spasing in the visible”, *Nano Lett.* **13**, 4106 (2013).
- [Molina 2016] P. Molina, E. Yraola, M. O Ramírez, C. Tserkezis, J. L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, “Plasmon-assisted Nd^{3+} -based solid-state nanolaser”, *Nano Lett.* **16**, 895 (2016).
- [Ning 2019] C-Z. Ning, “Semiconductor nanolasers and the size-energy-efficiency challenge: a review”, *Adv. Photonics* **1**, 014002 (2019).
- [Noginov 2009] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, “Demonstration of a spaser-based nanolaser”, *Nature* **460**, 1110 (2009).
- [Oulton 2009] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, “Plasmon lasers at deep subwavelength scale”, *Nature* **461**, 629 (2009).
- [Pilot 2019] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, L. A. Fabris, “Review on Surface-Enhanced Raman Scattering”, *Biosensors* **9**, 57 (2019).
- [Ramírez 2019] M. O Ramírez, P. Molina, A. Gómez-Tornero, D. Hernández-Pinilla, L. Sánchez-García, S. Carretero-Palacios, L. E. Bausá, “Hybrid plasmonic-ferroelectric architectures for lasing and SHG processes at the nanoscale”, *Adv. Mater.* e1901428 (2019)

- [Sánchez-García 2017] L. Sánchez-García, M. O Ramírez, C. Tserkezis, R. Solé, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, L. E. Bausá, *"Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals"*, *Nanoscale* **9**, 16166 (2017).
- [Sánchez-García 2018] L. Sánchez-García, M. O Ramírez, R. M. Solé, J. J. Carvajal, F. Díaz, L. E. Bausá, *"Plasmon-induced dual-wavelength operation in a Yb³⁺ laser"*, *Light Sci. Appl.* **8**, 14 (2019).
- [Schuller 2010] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, M. I. Brongersma, *"Plasmonics for extreme light concentration and manipulation"*, *Nat. Mater.* **9**, 193 (2010).
- [Sidiropoulos 2014] T. P. H. Sidiropoulos, R. Roder, S. Geburt, O. Hess, S. A. Maier, C. Ronning, R. F. Oulton, *"Ultrafast plasmonic nanowire lasers near the surface plasmon frequency"*, *Nat. Phys.* **10**, 870 (2014).
- [Wang 2016] X.-Y. Wang, Y.-L. Wang, S. Wang, B. Li, X.-W. Zhang, L. Dai *"Lasing enhanced surface plasmon resonance sensing"*, *Nanophotonics* **5**, 52 (2016).
- [Wang 2017] D. Wang, W. Wang, Y. Hua, R. D. Schaller, A. Yang, G. C. Schatz, T. W. Odom, *"Band-edge engineering for controlled multi-modal nanolasing in plasmonic superlattices"*, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 889 (2017).
- [Wang 2017B] S. Wang, B. Li, X.-Y. Wang, H.-Z. Chen, Y.-L. Wang, X.-W. Zhang, L. Dai, R.-M. Ma, *"High-yield plasmonic nanolasers with superior stability for sensing in aqueous solution"*, *ACS Photonics* **4**, 1355 (2017).
- [Wu 2019] H. Wu, Y. Gao, P. Xu, X. Guo, P. Wang, D. Dai, L. Tong, *"Plasmonic Nanolasers: Pursuing Extreme Lasing Conditions on Nanoscale"*, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1900334 (2019).
- [Yang 2015] A. Yang, T.B. Hoang, M. Dridi, C. Deeb, M. H. Mikkelsen, G. C. Schatz, T. W. Odom, *"Real-time tunable lasing from plasmonic nanocavity arrays"*, *Nat. Commun.* **6**, 6939 (2015).
- [Yraola 2013] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O Ramírez, L. E. Bausá, *"Spontaneous emission and nonlinear response enhancement by silver nanoparticles in a Nd³⁺-doped periodically poled LiNbO₃ laser crystal"*, *Adv. Mater.* **25**, 910 (2013).

Capítulo 2

El LiNbO_3

El cristal LiNbO_3 activado ópticamente es uno de los componentes principales de las plataformas híbridas que se han utilizado en esta tesis doctoral. Se trata de un cristal ferroeléctrico que actuará simultáneamente como sustrato y como medio de ganancia óptica. El carácter ferroeléctrico de los cristales utilizados es de gran importancia para la obtención de las plataformas híbridas utilizadas durante la tesis, ya que los dominios ferroeléctricos que presentan este tipo de cristales, y por tanto los campos eléctricos asociados, se pueden utilizar como plantillas para la fabricación de diferentes tipos de nanoestructuras. En particular, gracias a la presencia de cargas superficiales ha sido posible obtener ordenaciones de NPs metálicas muy útiles para la fabricación de sistemas híbridos plasmónico-ferroeléctricos.

Por otra parte, la posibilidad de incorporar iones TR^{3+} en la red cristalina del LiNbO_3 , dota a este material de propiedades ópticas extrínsecas tales como acción láser o fenómenos de conversión de frecuencia IR-VIS utilizando procesos de transferencia de energía entre dichos iones.

Dada la relevancia del sistema en el contexto de esta tesis, se expone en este capítulo un resumen de las principales propiedades estructurales y ópticas del LiNbO_3 .

2.1 Propiedades estructurales y ferroelectricidad

El LiNbO_3 es un cristal ferroeléctrico con una temperatura de Curie $T_c = 1200^\circ\text{C}$ que fue sintetizado por primera vez en 1949 por B. T. Matthias y J. P. Remeika [Matthias 1949]. Más adelante, en 1965, S. A. Fedulov y A. A. Ballman reportaron por primera vez la obtención de cristales de LiNbO_3 de alta calidad gracias al uso de la técnica de Czochralski [Fedulov 1965, Ballman 1965]. Desde entonces e incluso a día de hoy, el LiNbO_3 continúa siendo objeto de intensa actividad científica y tecnológica [Boes 2018]. El interés por este material se debe principalmente al inusualmente amplio rango de propiedades que presenta, entre las que se encuentra la piezoelectricidad, la piroelectricidad, la presencia de altos coeficientes no lineales y electro-ópticos, la birrefringencia, la magnitud de polarización espontánea y sus buenas propiedades acústicas y acusto-ópticas. Asimismo, se le atribuye el mérito de ser el primer material ferroeléctrico descubierto en el que se observó el efecto fotorrefractivo [Ashkin 1966].

Estas relevantes propiedades permiten que el LiNbO_3 sea utilizado en una amplia variedad de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos tales como guías de onda para telecomunicaciones ópticas, moduladores electro-ópticos, y acusto-ópticos, sistemas para holografía o para conversión de frecuencias [Arizmendi 2004, Boes 2018].

A temperatura ambiente, el LiNbO_3 presenta simetría hexagonal y pertenece al grupo espacial $R3c$ y al grupo puntual $3m$ (C_{3v}) [Scrymgeour 2005]. Debido a la simetría hexagonal, los parámetros de red a y b , paralelos a los ejes ópticos x e y , son equivalentes. En el caso de cristales de LiNbO_3 congruentes (relación $\text{Li}/\text{Nb} = 0.945$) como los utilizados en este trabajo, los parámetros de red son $a = b = 5.148 \text{ \AA}$ y $c = 13.863 \text{ \AA}$ [Abrahams 1966]. La estructura cristalina del LiNbO_3 está formada por una sucesión de octaedros de oxígenos dispuestos a lo largo del eje c . En el interior de estos octaedros se localizan iones de Li^+ , iones de Nb^{5+} o vacantes, tal como se muestra en el esquema de la estructura cristalina del LiNbO_3 de la Fig. 2.1.

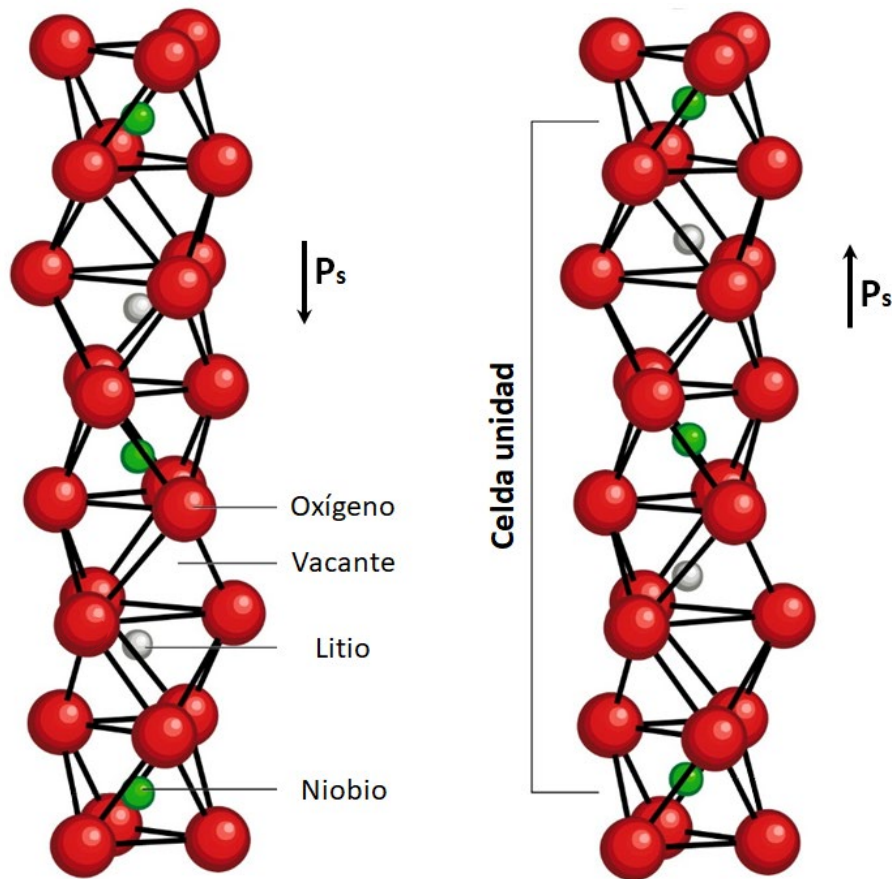


Fig. 2.1 Estructura cristalina del LiNbO_3 para dominios ferroeléctricos $-P_s$ (izquierda) y $+P_s$ (derecha). Adaptada de [Gopalan 2007].

Tanto el ion Li^+ como el Nb^{5+} se encuentran desplazados del centro del octaedro de oxígenos. Este desplazamiento iónico constituye el origen de la ferroelectricidad en el LiNbO_3 , provocando la presencia de un vector de polarización espontánea, \mathbf{P}_s , a lo largo del *eje cristalográfico c* [Megaw 1954]. A temperatura ambiente, la polarización espontánea del LiNbO_3 tiene un valor de $\mathbf{P}_s = 0.70 \text{ C/m}^2$ [Wemple 1968].

En el caso del LiNbO_3 , la presencia de los octaedros de oxígeno restringe el movimiento de los iones Li^+ y Nb^{5+} al *eje cristalográfico c*, lo que favorece y permite la formación de dominios ferroeléctricos con polaridad alterna o anti-paralela (ver **Fig. 2.2a**). Dichos dominios se encuentran separados por una *frontera de dominios ferroeléctricos* cuya anchura se sitúa en el rango sub-nanométrico o nanométrico [Lee 2011]. A pesar de presentar dicho espesor, las paredes de dominio afectan a las propiedades ópticas en diferentes escalas. En particular, se ha observado la intensificación de fenómenos de conversión de frecuencias a escala local debido a la ruptura de simetría local en la pared del dominio. [Mateos 2012, Chen 2014]. Asimismo, las singulares propiedades electrónicas de las fronteras de dominio han permitido la formación de hilos y cadenas de NPs metálicas sobre la superficie de dichas paredes de dominio. [Hanson 2006, Haussmann 2009].

Los cristales de LiNbO_3 utilizados en este trabajo fueron preparados mediante la técnica de crecimiento Czochralski modificada para permitir estructuras periódicas de dominios ferroeléctricos con polaridad alterna¹ (**Fig. 2.2b**). Este tipo de cristales se denominan comúnmente *PPLN* del inglés “*periodically poled LiNbO₃*”, y su uso destaca en aplicaciones tecnológicas para sistemas de conversión de frecuencias [Saikawa 2006, Ahlawat 2012, Cao 2017, Gómez-Tornero 2017] y conmutadores electro-ópticos [Wang 2018].

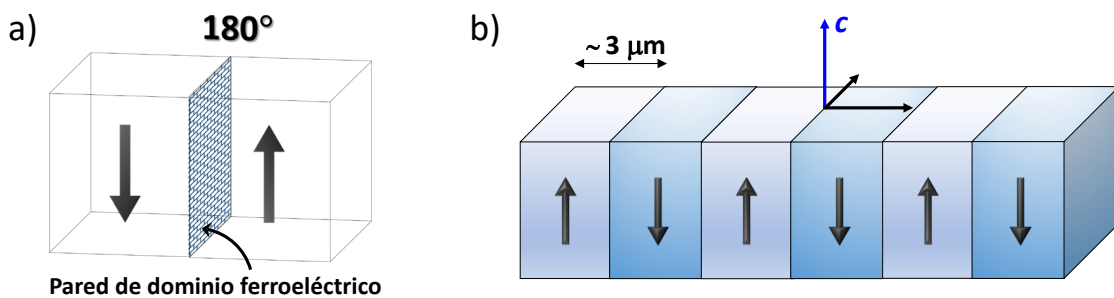


Fig. 2.2 a) Representación esquemática de dominios ferroeléctricos de polaridad alterna (180°). La región rayada representa la frontera entre dominios y las flechas indican la dirección del vector de polarización espontánea \mathbf{P}_s . b) Esquema de los dominios ferroeléctricos presentes en cristales PPLN corte z utilizados durante la tesis.

¹ Más detalles sobre el proceso de formación de dominios de polaridad alterna periódicos en la sección 5.2

2.2 Propiedades ópticas

El LiNbO_3 puro es incoloro y cuenta con una región de transparencia que se extiende desde $0.35 \mu\text{m}$ hasta $5.2 \mu\text{m}$. [Jhans 1986]. Si bien, el borde de absorción en la región UV depende de la estequiometría de cada cristal [Földvári 1984]. Dada su estructura cristalina, el LiNbO_3 es un cristal uniáxico caracterizado por dos índices de refracción, uno ordinario denotado por n_o y otro extraordinario denominado n_e . Además, este material presenta birrefringencia negativa ya que el valor del índice de refracción extraordinario n_e es menor que el ordinario n_o .

La **Fig. 2.3** muestra los valores de los índices de refracción ordinario y extraordinario obtenidos para un cristal congruente de LiNbO_3 en el rango espectral comprendido entre 0.45 y $2.6 \mu\text{m}$ a partir de la siguiente ecuación de Sellmeier:

$$n^2 = 1 + A \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - B} + C \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - D} + E \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - F} \quad (2.1)$$

donde n representa el índice de refracción, λ es la longitud de onda en micras y A , B , C , D , E y F son parámetros empíricos.

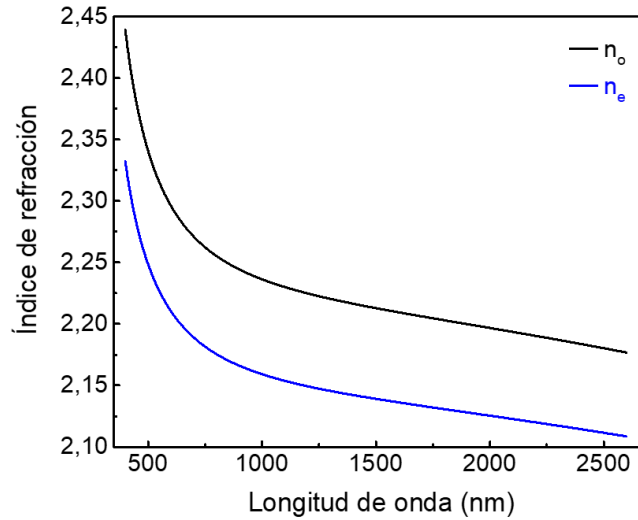


Fig. 2.3 Índices de refracción ordinario y extraordinario de un cristal congruente de LiNbO_3 a partir de la ecuación de Sellmeier.

La **Tabla 2.1** muestra los parámetros de Sellmeier de cristales de LiNbO_3 con composición congruente y de cristales que contienen un 5% de MgO [Zelmon 1997] utilizados en el contexto de esta tesis.

Tabla 2.1 Coeficientes empíricos de Sellmeier para diferentes cristales de LiNbO₃

Material		A	B	C	D	E	F
LiNbO ₃	n _o	2.67340	0.01764	1.22900	0.05914	12.6140	474.600
	n _e	2.98040	0.02047	0.59810	0.06660	8.95430	416.080
(5% MgO):LiNbO ₃	n _o	2.24540	0.01242	1.30050	0.05313	6.89720	331.330
	n _e	2.42720	0.01478	1.46170	0.05612	9.65360	371.216

Por otra parte, de acuerdo a su estructura cristalina, el LiNbO₃ es un material anisótropo no centro-simétrico que presenta coeficientes no lineales distintos de cero dados por el tensor de susceptibilidad eléctrica del material, $\chi^{(n)}$. Por lo tanto, gracias a sus propiedades no lineales, este material se puede utilizar para generar una gran variedad de efectos en los que se mezclan fotones de diferentes frecuencias. La eficiencia de estos procesos depende de los coeficientes no lineales dados por los tensores de susceptibilidad no lineal. En este trabajo se han observado fenómenos de conversión de frecuencias no lineales de segundo orden definidos por el tensor de susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$. A continuación se muestra el tensor de susceptibilidad de segundo orden para cristales con simetría $3m$, como el LiNbO₃:

$$\chi_{il}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Los valores de los coeficientes no lineales para el caso particular de cristales de LiNbO₃ se recogen en la **tabla 2.2**:

Tabla 2.2 Coeficientes no lineales de cristales congruentes de LiNbO₃ ($\lambda = 1064$ nm) [Shoji 1997]

Material	d ₂₂ (pm/V)	d ₃₁ (pm/V)	d ₃₃ (pm/V)
LiNbO ₃	2.3	4.6	25.2
(5% MgO):LiNbO ₃	-	4.4	25.0

Como se puede observar, este material presenta un intenso coeficiente no lineal d_{33} . Por esta razón, el LiNbO_3 es ampliamente utilizado en aplicaciones en el campo de la óptica no lineal.

En cualquier caso, los fenómenos no lineales observados durante los experimentos tienen lugar en las fronteras de dominio ferroeléctrico donde se sitúan las cadenas de NPs de Ag. Estas fronteras representan regiones de transición entre dominios ferroeléctricos de polaridad opuesta. Como consecuencia, las reglas de selección en estas regiones se ven modificadas respecto a las asociadas a la estructura cristalina convencional del LiNbO_3 (expresión 2.4) [Bozhelvolnyi 1998, Fragemann 2004].

2.3 Configuraciones geométricas

La anisotropía del LiNbO_3 constituye una parte importante en los experimentos realizados en esta tesis ya que influye notablemente en las transiciones electrónicas de los iones dopantes TR^{3+} . En este trabajo se han utilizado dos configuraciones geométricas, preparadas mediante un proceso de desbaste, corte y posterior pulido, denominadas configuraciones geométricas “corte z” y “corte y”. La **Fig. 2.4** muestra un esquema de estas dos configuraciones geométricas atendiendo a los ejes ópticos y la dirección de la polarización de los dominios ferroeléctricos del cristal.

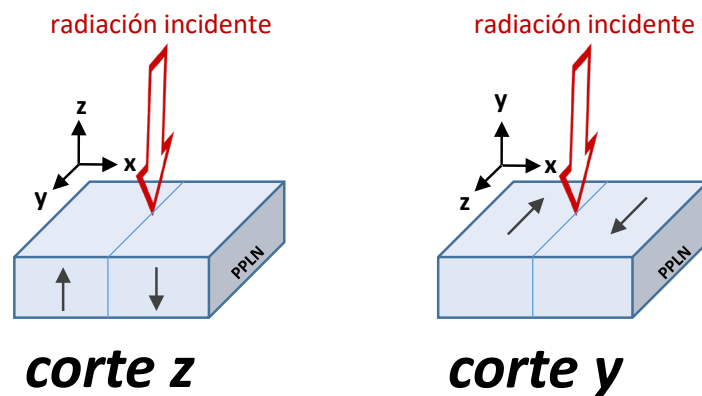


Fig. 2.4 Representación esquemática de la orientación de cristales preparados en configuración geométrica “corte z” y “corte y”.

Como se puede observar, el *eje óptico z* del LiNbO_3 es perpendicular a la superficie de los cristales en configuración geométrica correspondiente al *corte z*. Por el contrario, en cristales con configuración geométrica en *corte y*, el eje óptico z está contenido en la superficie de la muestra.

Como se describirá más en profundidad en el siguiente capítulo, es importante destacar que la orientación del campo eléctrico (E) de la radiación respecto al *eje óptico* z determina el carácter de las transiciones electrónicas de los iones ópticamente activos que se introduzcan en la red cristalina del LiNbO_3 . Por ejemplo, mediante la configuración geométrica *corte* y es posible acceder a las transiciones *Stark* del ion Nd^{3+} con la mayor sección eficaz de emisión del sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Asimismo, como consecuencia del aumento en la sección eficaz de emisión, ha sido posible observar fenómenos no lineales de conversión de frecuencias únicamente en cristales preparados en esta configuración geométrica. Este efecto se recoge en el artículo 2 titulado “*Multiline operation from a single plasmon-assisted laser*”.

2.4 Referencias

[Abrahams 1966] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein, “Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C”, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966).

[Ahlawat 2012] M. Ahlawat, A. Tehranchi, K. Pandiyan, M., R. Kashyap, “Tunable all-optical wavelength broadcasting in a PPLN with multiple QPM peaks”, *Opt. Express* **20**, 27425 (2012).

[Arizmendi 2004] L. Arizmendi, “Photonic applications of lithium niobate crystals”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, 253 (2004).

[Ashkin 1966] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, K. Nassau, “Optically induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 ”, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72 (1966).

[Ballman 1965] A. A. Ballman, “Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique”, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 112 (1965).

[Boes 2018] A. Boes, B. Corcoran, L. Chang, J. Bowers, A. Mitchell, “Status and potential of Lithium Niobate on Insulator (LNOI) for photonic integrated circuits”, *Laser Photonics Rev.* **12**, 1700256 (2018).

[Bozhevolnyi 1998] S. I. Bozhevolnyi, J. M. Hvam, K. Pedersen, F. Laurell, H. Karlsson, T. Skettrup, and M. Belmonte, “Second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1814 (1998).

[Cao 2017] J. Cao, D. Shen, Y. Zheng, Y. Feng, Y. Kong, W. Wan, “Femtosecond OP based on MgO:PPLN synchronously pumped by a 532 nm fiber laser”, *Laser Phys.* **27**, 055402 (2017).

[Chen 2014] B. Chen, M. Ren, R. Liu, C. Zhang, Y. Sheng, B. Ma, and Z. Li, “Simultaneous broadband generation of second and third harmonics from chirped nonlinear photonic crystals”, *Light Sci. Appl.* **3**, e189 (2014).

[Fedulov 1965] A. Fedulov, Z. I. Shapiro, P. B. Ladyzhinskii, “The growth of crystals of LiNbO_3 , LiTaO_3 and NaNbO_3 by the Czochralski method”, *Sov. Phys. Crystallogr.* **10**, 218 (1965).

[Földvári 1984] I. Földvári, K. Polgár, A. Mecseki, “Nonstoichiometry as a source of ‘intrinsic impurities’ in LiNbO_3 crystals”, *Acta Phys. Hung.* **55**, 321 (1984).

[Fragemann 2004] A. Fragemann, V. Pasiskevicius, F. Laurell, “Second-order nonlinearities in the domain walls of periodically poled KTiOPO_4 ”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 375 (2004).

[Gómez-Tornero 2017] A. Gómez-Tornero, C. Tserkezis, L. Mateos, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “2D arrays of hexagonal plasmonic necklaces for enhanced second harmonic generation”, *Adv. Mater.* **29**, 1605267 (2017).

[Gopalan 2007] V. Gopalan, V. Dierolf, D.A. Scrymgeour, “Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics”, *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 449 (2007).

[Hanson 2006] J. N. Hanson, B. J. Rodríguez, R. Nemanich, A. Gruverman, “Fabrication of metallic nanowires on a ferroelectric template via photochemical reaction”, *Nanotechnology* **17**, 4946 (2006).

[Hausmann 2009] A. Hausmann, P. Milde, C. Erler, L. M. Eng, “Ferroelectric lithography: bottom-up assembly and electrical performance of a single metallic nanowire”, *Nano Lett.* **9**, 763 (2009).

[Jhans 1986] H. Jhans, J.M. Honig, C.N.R. Rao, “Optical properties of reduced LiNbO_3 ”, *J.Phys. C. Solid State Phys.* **19**, 3649 (1986).

[Lee 2011] D. Lee, H. Xu, V. Dierolf, V. Gopalan, S.R. Phillpot, “Shape of ferroelectric domains in LiNbO_3 and LiTaO_3 from defect/domain-wall interactions”, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 092903 (2011).

[Mateos 2012] L. Mateos, P. Molina, J. Galisteo, C. López, L. E. Bausá, and M. O. Ramírez, “Simultaneous generation of second to fifth harmonic conical beams in a two dimensional nonlinear photonic crystal”, *Opt. Express* **20**, 29940 (2012).

[Matthias 1949] B.T. Matthias, “New Ferroelectric Crystals”, *Phys. Rev.* **75**, 1771 (1949).

[Saikawa 2006] J. Saikawa, M. Fujii, H. Ishizuki, T. Taira, “52 mJ narrow-bandwidth degenerated optical parametric system with a large-aperture periodically poled $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ device”, *Opt. Lett.* **31**, 3149 (2006).

[Scrymgeour 2005] D. A. Scrymgeour, V. Gopalan, A. Itagi, A. Saxena, P. J. Swart, “Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate”, *Phys. Rev. B* **71**, 184110 (2005).

[Shoji 1997] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, R. Ito, “Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients”, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2268 (1997).

[Wang 2018] C. Wang, C. Langrock, A. Marandi, M. Jankowski, M. Zhang, B. Desiatov, M. M. Fejer, M. Lončar, *"Ultrahigh-efficiency wavelength conversion in nanophotonic periodically poled lithium niobate waveguides"*, *Optica* **5**, 1438 (2018).

[Wemple 1968] S. H. Wemple, M. DiDomenico, I. Camlibel, *"Relationship between linear and quadratic electro-optic coefficients in LiNbO_3 , LiTaO_3 , and other oxygen-octahedra ferroelectrics based on direct measurement of spontaneous polarization"*, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 209 (1968).

[Zelmon 1997] D. E. Zelmon, D. L. Small, D. Jundt, *"Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol. % magnesium oxide-doped lithium niobate"*, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 3319 (1997).

Capítulo 3

Los sistemas $Nd^{3+}:LiNbO_3$ y $Er^{3+}-Yb^{3+}:LiNbO_3$

Desde su descubrimiento, los cristales de $LiNbO_3$ se han dopado con variedad de iones que se introducen intencionadamente en su red cristalina para modificar o aumentar las funcionalidades de este material. Entre los iones más frecuentemente incorporados se encuentran el Zr^{4+} o el Ti^{4+} , que modifican notablemente el índice de refracción del $LiNbO_3$ y se han utilizado para la fabricación de guías de onda [Zhang 2015]. Por otra parte, se ha demostrado que la incorporación de iones Fe^{2+} en la red cristalina del $LiNbO_3$ incrementa el efecto refractivo [McMillen 1998], lo que resulta de interés en aplicaciones relacionadas con el almacenamiento óptico de información (holografía). El trabajo de Zhong et al. demostró que el dopaje de $LiNbO_3$ con un 5% de MgO daba lugar a una notable reducción del efecto fotorefractivo [Zhong 1980], lo que es interesante en aplicaciones en las que este efecto constituye un daño óptico. Desde entonces, se han utilizado los iones Mg^{2+} , Zn^{2+} y Sc^{3+} para aumentar la estabilidad de dispositivos ópticos mediante la reducción del daño fotorrefractivo [Volk 1996]. En el presente trabajo de tesis se han utilizado cristales dopados con iones Mg^{2+} precisamente con el fin de estabilizar las emisiones láser, minimizando el daño fotorrefractivo.

En lo que se refiere a emisores de luz, los iones dopantes más relevantes en el contexto de este trabajo son los iones TR^{3+} . La introducción de este tipo de iones ópticamente activos (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ...) en la red cristalina del $LiNbO_3$ proporciona múltiples bandas de absorción y emisión al cristal [Wong 2002]. Gracias a la incorporación de este tipo de impurezas, el $LiNbO_3$ ha sido utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas como amplificadores de fibras ópticas en telecomunicaciones [Sun 2017] y láseres [Brüske 2019]. Entre estos se incluyen los nanoláseres desarrollados a lo largo de la tesis doctoral.

Cuando se introduce un ion ópticamente activo en la red cristalina de un sólido, el ion se ve afectado fundamentalmente por la interacción de los iones adyacentes que forman parte del cristal matriz. El hamiltoniano del ion se puede expresar como:

$$H = H_o + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} \quad (3.1)$$

donde los tres primeros términos, $H_o + H_{ee} + H_{so}$, representan el hamiltoniano del ion libre, y H_{cc} corresponde a la interacción del campo cristalino ejercida sobre el ion por los átomos de la red cristalina. En el caso de iones TR^{3+} , el efecto del campo cristalino es débil y se puede considerar como una perturbación que produce un desplazamiento y un desdoblamiento de los niveles de energía del ion libre por la presencia del potencial generado por los iones de la red cristalina [Henderson 2006]. El número máximo de subniveles desdoblados puede alcanzar un valor máximo de $2J+1$, donde J corresponde al momento angular total correspondiente a cada nivel de energía (véase **Fig. 3.1**).

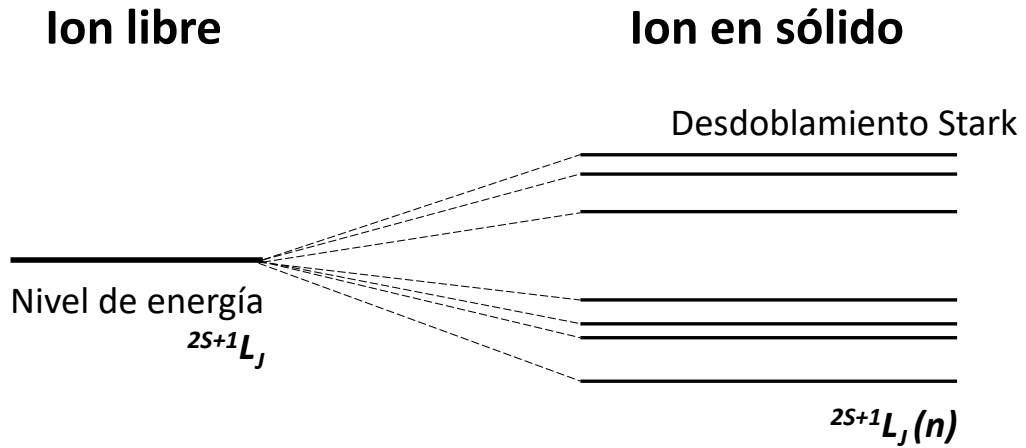


Fig. 3.1 Representación esquemática del desdoblamiento de los niveles de energía de los iones TR^{3+} por acción de campo cristalino.

La configuración electrónica de los iones TR^{3+} es $[Xe] 4f^n$, donde n varía entre 1 (para el ion Ce^{3+}) y 13 (para el ion Yb^{3+}). En este tipo de configuraciones electrónicas, los electrones de las capas más externas ($5s^2 5p^6$) de la configuración $[Xe]$ proporcionan apantallamiento a los electrones de la subcapa $4f^n$. Por esta razón, la influencia que ejerce el campo cristalino sobre las transiciones $4f \rightarrow 4f$ de iones TR^{3+} embebidos en matrices sólidas es débil, dando lugar a transiciones ópticas estrechas. Este tipo de transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ tienen lugar entre estados con la misma paridad y, por tanto, en principio, las transiciones dipolares eléctricas estarían prohibidas [Henderson 2006]. Sin embargo, si el campo cristalino no presenta simetría de inversión, las componentes impares de este mezclarán configuraciones de paridad opuesta dando lugar a las denominadas transiciones dipolares eléctricas forzadas.

En este capítulo se resumen las propiedades ópticas de los iones TR^{3+} incorporados en LiNbO_3 que han sido utilizados en este trabajo. En primer lugar, se presentarán los resultados más relevantes relativos a la espectroscopía del ion Nd^{3+} en LiNbO_3 , uno de los iones TR^{3+} más utilizados en el desarrollo de láseres de estado sólido. A continuación, se expondrán las principales propiedades láser de este tipo de sistemas. Por último, se tratarán las propiedades espectroscópicas del par de iones Er^{3+} e Yb^{3+} en LiNbO_3 , así como los mecanismos de conversión de frecuencia por transferencia de energía resonante entre estos dos iones en el caso del sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

3.1 El sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

El Nd^{3+} es ion TR^{3+} con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^3$. Este ion presenta excelentes características como ion activo ya que permite la generación de acción láser mediante un esquema de 4 niveles al incorporarse en variedad de cristales y vidrios [Kaminskii 1990, Dolhen 2018]. De hecho, los láseres de Nd^{3+} son ampliamente utilizados en multitud de aplicaciones tanto tecnológicas, como industriales o científicas, siendo uno de los iones TR^{3+} más empleados para este fin [Guy 1998, Li 2016]. La **Fig. 3.2** muestra el esquema de los niveles de energía del ion Nd^{3+} más relevantes en el contexto de esta tesis.

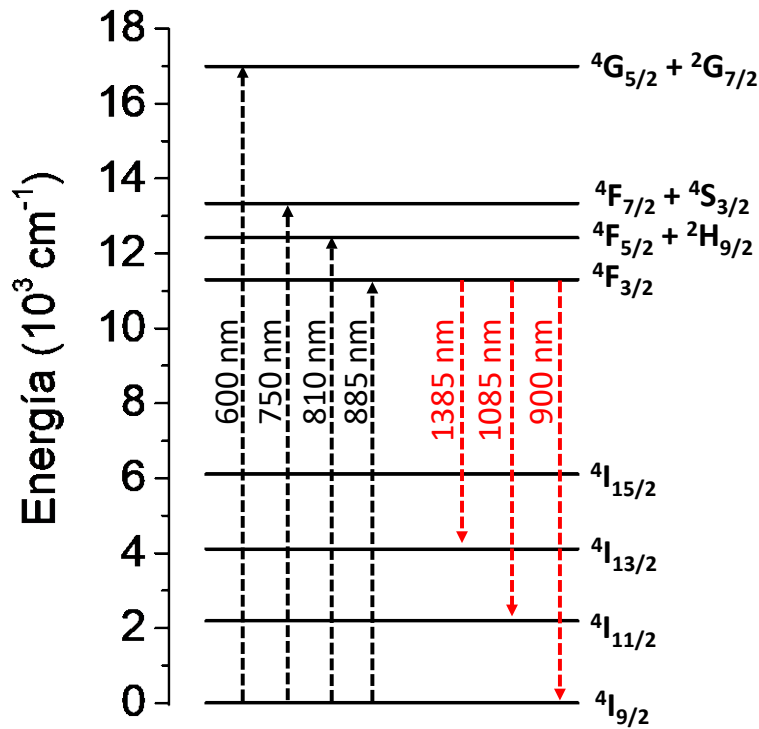


Fig. 3.2. Esquema de los niveles de energía del ion Nd^{3+} más relevantes en el contexto de la tesis. Las flechas indican tanto transiciones de absorción (negro) como transiciones de emisión (rojo).

En lo que respecta a los cristales de LiNbO_3 , estudios previos demuestran que el Nd^{3+} se incorpora preferentemente en los sitios de Li^+ , sustituyendo a dicho ion bajo simetría C_3 [García Solé 1993]. En este contexto, estudios que han involucrado variedad de técnicas han puesto de manifiesto la existencia de tres sitios de red o centros no equivalentes denominados Nd-1, Nd-2 y Nd-3, en los que el ion Nd^{3+} se localiza en el interior del octaedro de Li [García Solé 1993, Lorenzo 1997, Molina 2007]. Los niveles de energía que presentan estos centros no equivalentes son muy similares y sólo son distinguibles espectroscópicamente a baja temperatura mediante técnicas de resolución de sitio.

La espectroscopía óptica de los sistemas $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ y $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ ha sido objeto de múltiples estudios [Kaminskii 1970, Kaminskii 1972, Loro 1995, Burlot 1996] debido al interés que estos cristales suponen como sistema láser multifuncional. Los números cuánticos cristalinos de los niveles de energía Stark, la identificación del carácter y las reglas de selección de las transiciones entre niveles desdoblados de la configuración $4f$ del ion Nd^{3+} en LiNbO_3 han sido analizados previamente por Loro et al. [Loro 1995]. En este contexto, en cristales uniáxicos como el LiNbO_3 , existen tres configuraciones de polarización diferentes de acuerdo a la orientación relativa del campo E de la luz y el *eje cristalográfico* c del cristal, que determinan el acceso a distintos tipos de transiciones [Henderson 2006].

- i) Configuración π en la que el campo E es paralelo al eje cristalográfico c del LiNbO_3 . (**Fig. 3.3a**).
- ii) Configuración σ en la que el campo E es perpendicular al eje cristalográfico c del cristal. (**Fig. 3.3b**).
- iii) Configuración α en la que la radiación incide paralelamente al eje cristalográfico c y las componentes del campo E y magnético serán perpendiculares al eje óptico del cristal (**Fig. 3.3c**).

Debido al carácter dipolar eléctrico forzado de las transiciones $4f - 4f$ del ion Nd^{3+} en LiNbO_3 , la configuración α y la configuración σ son equivalentes. En adelante se referirá a estas transiciones como transiciones σ .

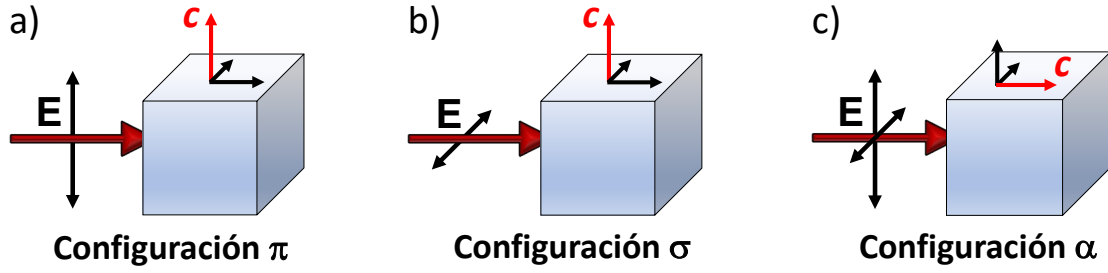


Fig. 3.3 Configuraciones a) π , b) σ y c) α según la relación entre el campo E de la radiación incidente y el eje cristalográfico c del cristal.

La **tabla 3.1** muestra las reglas de selección correspondientes para las transiciones dipolares eléctricas forzadas en simetría C_3 según el número cuántico cristalino de cada nivel de energía Stark [Loro 1995]. Estas reglas de selección permiten identificar el carácter σ y π de cada transición.

Tabla 3.1 Reglas de selección de las transiciones f - f en LiNbO_3 según su número cuántico cristalino [Loro 1995]

	$E_{1/2}$	$E_{3/2}$
$E_{1/2}$	σ, π	σ
$E_{3/2}$	σ	π

Como se puede observar, existen transiciones de carácter exclusivamente σ ($E_{1/2} \leftrightarrow E_{3/2}$), π ($E_{3/2} \rightarrow E_{3/2}$) y de carácter mixto σ y π ($E_{1/2} \leftrightarrow E_{3/2}$), dependiendo de los niveles involucrados.

Durante los experimentos de esta tesis, el haz de excitación incide de forma normal a la superficie de los cristales de LiNbO_3 según dos configuraciones geométricas diferentes: “corte z ” o “corte y ” (véase **Fig. 3.4**). En el caso de experimentos realizados en corte z , el campo E de la radiación siempre será perpendicular al eje cristalográfico c , lo que permite el acceso únicamente a transiciones de carácter σ (**Fig. 3.4**, izquierda). Por el contrario, en experimentos realizados en corte y la orientación relativa entre el campo E de la radiación incidente y el eje cristalográfico c permite el acceso tanto a transiciones σ como a transiciones π (**Fig. 3.4**, derecha).

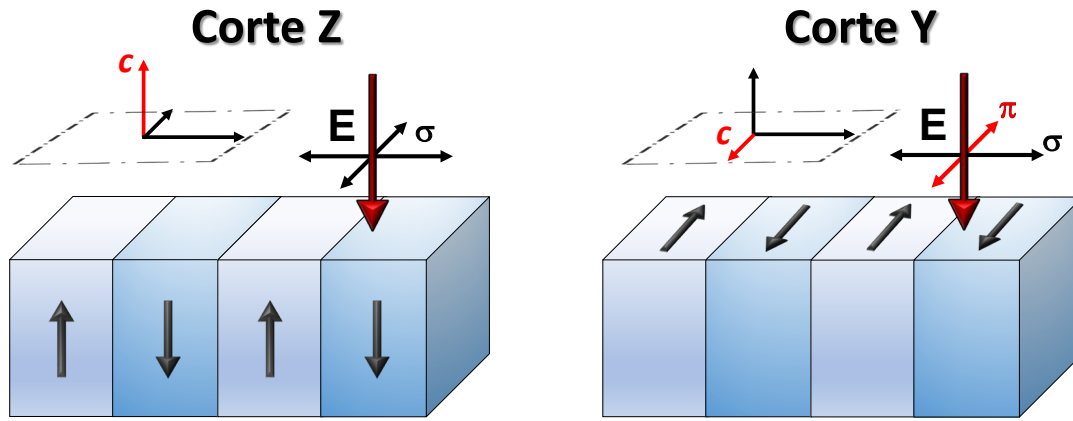


Fig. 3.4 Relación entre las configuraciones σ y π , y las configuraciones geométricas “corte z” y “corte y”. Los esquemas se muestran para radiación normal a la superficie como corresponde a los experimentos realizados durante la tesis. La configuración σ y α son equivalentes en este sistema.

3.2 $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ como láser de estado sólido

A lo largo de la tesis se han desarrollado dispositivos láser en la nanoescala basados en plataformas híbridas plasmónico-ferroeléctricas que utilizan como medio activo cristales de $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Las propiedades de estos dispositivos en la nanoescala se basan en las mismas que los LES correspondientes en configuración volumétrica. Por ello, a continuación se introducen las características más relevantes de la acción láser en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

Los LES se caracterizan por presentar una gran estabilidad física y química de las matrices sólidas que los conforman, en contraste con otros láseres como los basados en colorantes, susceptibles de degradación química. Adicionalmente, los LES basados en iones TR^{3+} destacan por su gran estabilidad térmica en frecuencia gracias al apantallamiento de las transiciones ópticas que presentan (véase el apartado anterior). Asimismo, los LES presentan un alto grado de compacidad y ofrecen la posibilidad de bombeo mediante láseres de diodo comerciales. Gracias a estas propiedades, este tipo de láseres constituye una de las herramientas fundamentales en gran cantidad de áreas científicas, tecnológicas, médicas e industriales.

El sistema láser $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en particular ha sido objeto de estudio desde la obtención de cristales de gran calidad mediante la técnica Czochralski [Evlanova 1967, Kaminskii 1970, Balabaev 1975]. Más tarde, con la utilización de láseres como bombeo óptico, los estudios se centraron en aumentar la eficiencia de este sistema [Kaminow 1975]. Adicionalmente, estudios realizados por Zhong et al. demostraron que el dopaje con un 5% de MgO permite reducir el daño óptico provocado por el conocido efecto fotorrefractivo de los cristales de LiNbO_3 [Zhong 1980], permitiendo la estabilización de la emisión láser de estos dispositivos. Esto estimuló el interés en este sistema y dio lugar a nuevas investigaciones basadas tanto en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ como en el sistema

$\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$. Adicionalmente, se explotaron las propiedades no lineales del LiNbO_3 para obtener, de forma simultánea, emisiones adicionales generadas por procesos de conversión de frecuencias [Fan 1986, Jaque 1999]. Por último, cabe destacar que el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ se ha utilizado recientemente para llevar a cabo la primera demostración de operación en la nanoescala a partir de un LES. [Molina 2016]. Este trabajo reporta el primer nanoláser de estado sólido, en el que se basan los dispositivos láser desarrollados a lo largo de la tesis [Hernández-Pinilla 2018, Hernández-Pinilla 2019].

3.2.1 Propiedades láser del sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

En este trabajo, se ha estudiado la acción láser en la nanoescala que tiene lugar en las transiciones láser ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ y ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ del ion Nd^{3+} . Estas se sitúan en torno a 1085 nm y 1385 nm, respectivamente. La Fig. 3.5 muestra un esquema de los niveles de energía involucrados en la generación de emisión láser utilizados en este trabajo. Se ha utilizado en todos los casos un esquema de acción láser de 4 niveles.

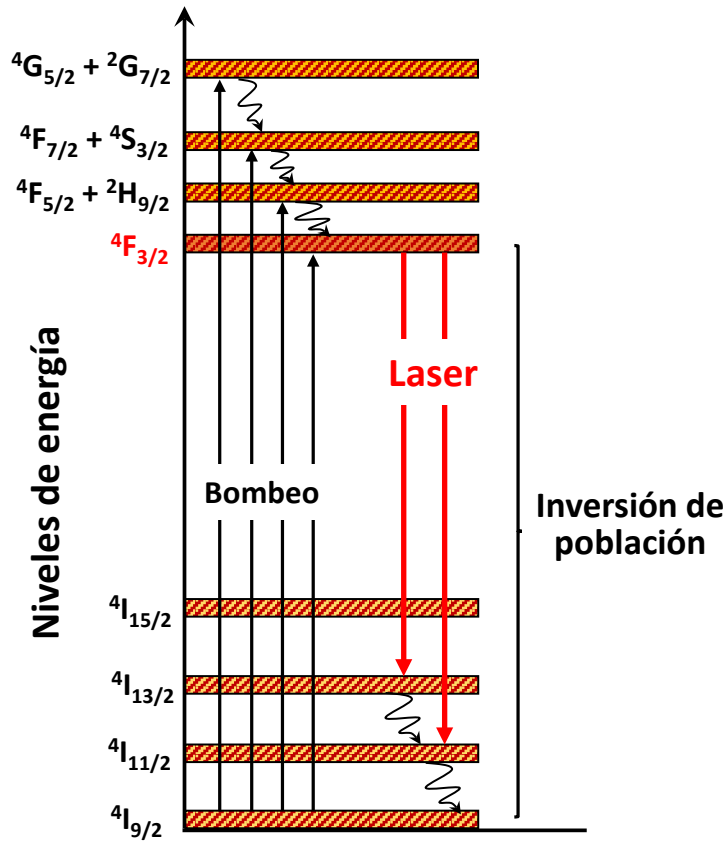


Fig. 3.5 Representación esquemática de los niveles de energía y las transiciones involucradas en la acción láser en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en este trabajo. Las transiciones láser y de bombeo utilizadas se indican con flechas en rojo y negro respectivamente. Las flechas curvas representan desexcitaciones no radiativas.

En primer lugar, el sistema se bombea excitando a los electrones de los iones Nd^{3+} desde el nivel fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ hasta un nivel excitado superior. Generalmente, la transición $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, en torno a 810 nm , es la más utilizada para bombear el sistema láser $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ debido al solapamiento espectral con la radiación de bombeo emitida por láseres de diodo de bajo coste en torno a esta longitud de onda. Sin embargo, en este trabajo se ha demostrado acción láser en la nanoescala mediante diversas transiciones ópticas de bombeo. En particular, se han utilizado cuatro transiciones ópticas como bombeo: las transiciones $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ en torno a 600 nm , $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^2\text{S}_{3/2}$ en torno a 750 nm , $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ en torno a 810 nm y $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ en torno a 880 nm . Dichas transiciones están representadas en la **Fig. 3.5**.

Una vez excitados mediante la radiación de bombeo, los iones se relajarán principalmente mediante transiciones no radiativas hasta el nivel metaestable $^4\text{F}_{3/2}$. Este nivel presenta, en el LiNbO_3 , una vida media total de alrededor de $100 \mu\text{s}$ [Fan 1986]. Cuando la ganancia óptica supera las pérdidas, el sistema puede desexcitarse principalmente mediante las transiciones $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ y $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, dando lugar a emisiones láser a longitudes de onda en torno a 900 nm , 1085 nm y 1385 nm , respectivamente. Finalmente, los iones Nd^{3+} se relajarán no radiativamente hasta el nivel fundamental.

Con el fin de diseñar la cavidad de los experimentos realizados durante la tesis, se analizó tanto la sección eficaz de absorción como la sección eficaz de emisión estimulada del sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

En la **Fig. 3.6a** se muestran los espectros de absorción polarizados del $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ a temperatura ambiente en el rango espectral $500 - 900 \text{ nm}$. Adicionalmente, en la **Fig. 3.6b** se muestra de forma más detallada la sección eficaz de absorción polarizada correspondiente a la banda de absorción $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ del ion Nd^{3+} . Esta banda es especialmente relevante en los experimentos láser cuyos resultados se recogen en el artículo “*Multiline operation from a single solid state nanolaser*”. Cabe destacar que el bombeo óptico en estos experimentos se realizó a $\lambda_b = 811 \text{ nm}$. A esta longitud de onda, la sección eficaz de absorción del Nd^{3+} es similar independientemente del carácter de la transición, lo que permite realizar comparaciones adecuadas durante los experimentos.

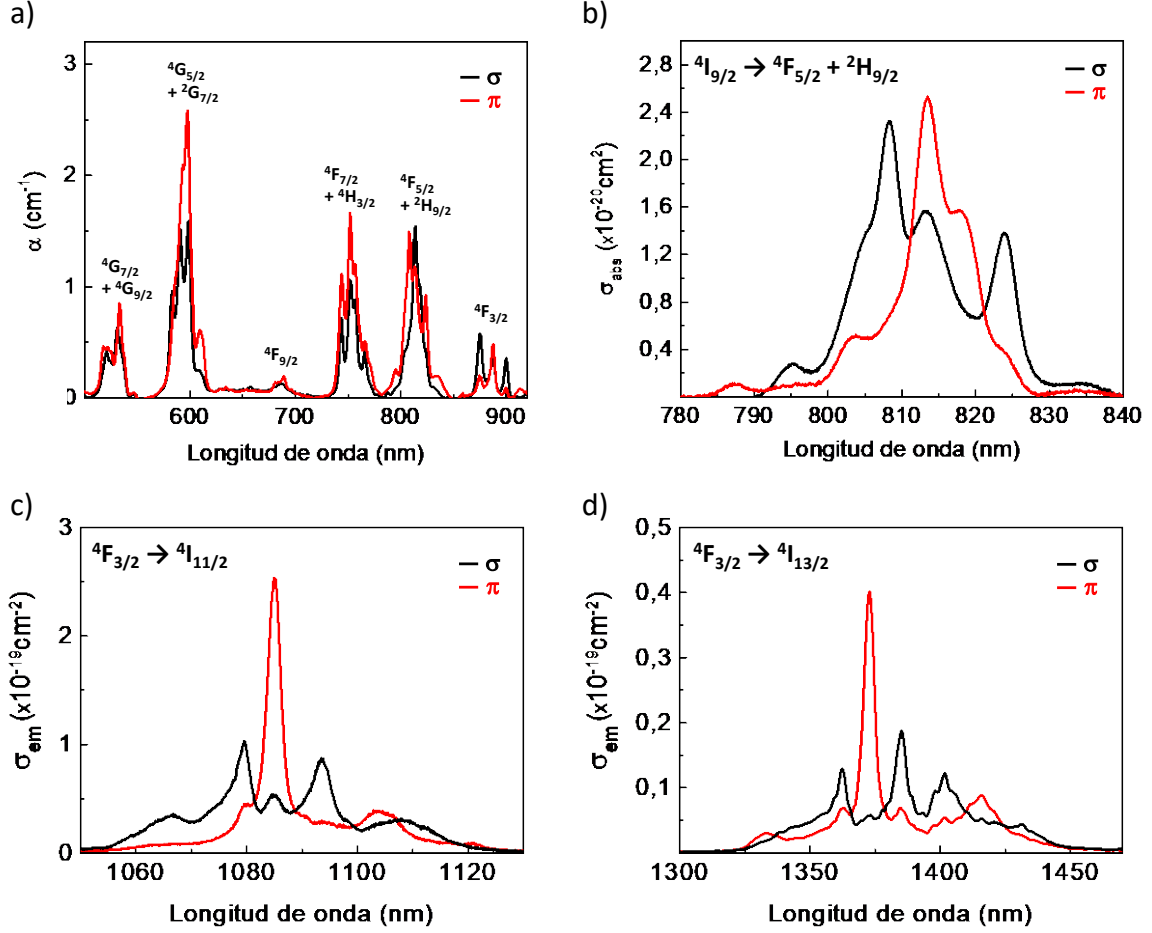


Fig. 3.6 a) Espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente del ion Nd^{3+} en LiNbO_3 en el rango espectral de interés de este trabajo. b) Sección eficaz de absorción polarizada a temperatura ambiente de la banda ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ del ion Nd^{3+} en un cristal $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$. c) Sección eficaz de emisión estimulada polarizada a temperatura ambiente correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del ion Nd^{3+} en un cristal $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$. d) Sección eficaz de emisión estimulada efectiva polarizada a temperatura ambiente correspondiente a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ del Nd^{3+} en un cristal $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$.

Adicionalmente, las **Fig. 3.6c y 3.6d** muestran las secciones eficaces de emisión estimulada correspondientes a las transiciones involucradas en los experimentos láser de esta tesis doctoral, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, respectivamente. Estas secciones eficaces se calcularon a partir de los espectros de emisión espontánea de cada transición según la expresión [Fan 1986]:

$$\sigma_{em}^{\sigma,\pi}(\lambda) = \frac{3\lambda^5 \beta_j I^{\sigma,\pi}(\lambda)}{8\pi(n^{\sigma,\pi})^2 c \tau_{rad} \int \lambda I(\lambda) d\lambda} \quad (3.2)$$

donde σ , π corresponde al estado de polarización, λ es la longitud de onda de emisión, n es el índice de refracción, c es la velocidad de la luz, τ_{rad} representa la vida media radiativa del nivel $^4F_{3/2}$ desde el que se origina la transición láser. En este caso se ha considerado una eficiencia cuántica radiativa de 1, por lo que $\tau_{rad} = 100\mu s$ [Fan 1986]. $I(\lambda)$ corresponde a la distribución espectral de intensidad emitida en función de la longitud de onda, es decir, el espectro de emisión espontánea. Debido a su carácter anisótropo, en el caso del $LiNbO_3$:

$$I(\lambda) = \frac{1}{3}I^\pi(\lambda) + \frac{2}{3}I^\sigma(\lambda) \quad (3.3)$$

El término β_j representa la fracción de ramificación o “*branching ratio*”. Este factor cuantifica el número de fotones que decae desde el nivel $^4F_{3/2}$ hasta los distintos niveles láser terminales. Los valores correspondientes han sido reportados para el $LiNbO_3$ por Burlot et al [Burlot 1996].

Un aspecto a reseñar de los espectros de emisión mostrados en la **Fig. 3.6** es el hecho de que el máximo de intensidad de emisión corresponde a transiciones *Stark* de carácter π , tanto en la banda de emisión $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (**Fig. 3.6c**) como en la banda de emisión $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (**Fig. 3.6d**). Esta alta sección eficaz de emisión puede ser muy útil en el contexto de los experimentos de ganancia óptica en la nanoescala ya que es posible reducir el umbral láser con respecto al caso de acción láser mediante transiciones σ . En efecto, en comparación con los resultados previos obtenidos para acción láser en la nanoescala a partir de la transición σ de la banda $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del ion Nd^{3+} [Molina 2016], los nanoláseres desarrollados durante la tesis con acceso a transiciones de carácter π presentan una notable reducción del umbral láser. Además, estas transiciones aportan una mayor ganancia láser al sistema, lo que puede beneficiar la generación de emisiones a partir de procesos no lineales de conversión de frecuencias [Hernández-Pinilla 2018] como las que se explican a continuación.

3.2.2 Fenómenos no lineales de conversión de frecuencias en sistemas láser

La alta densidad de fotones procedentes de la radiación láser oscilando en la cavidad láser puede permitir la generación de fenómenos de conversión de frecuencias en medios activos no lineales, como el LiNbO_3 . De hecho, en 1986 se demostró la existencia de procesos de autodoblado de frecuencias (SFD, del inglés “*self frequency doubling*”) y autosuma de frecuencias (SFS, del inglés “*self frequency sum*”) en un láser $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ volumétrico [Fan 1986].

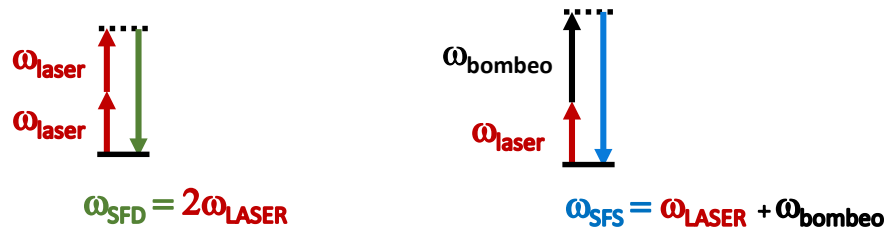


Fig. 3.7 Esquema de los procesos de SFD (izquierda) y SFS (derecha). Las flechas indican los fotones involucrados en cada proceso. Las líneas punteadas representan niveles virtuales del sistema.

En el proceso de SFD, dos fotones de la radiación láser emitida interactúan entre sí para dar lugar a un fotón con el doble de energía (**Fig. 3.7, izquierda**). Esto implica que la longitud de onda de emisiones por procesos de SFD será exactamente $\lambda_{\text{SFD}} = \lambda_{\text{laser}}/2$.

Por el contrario, en el proceso de SFS la interacción se produce entre un fotón láser y un fotón de la radiación de bombeo (**Fig. 3.7, derecha**). Nótese que la interacción entre fotones procedentes de distintas fuentes de radiación (bombeo y láser) requiere que el estado de polarización de las mismas sea idéntico para un eficiente proceso de conversión de frecuencias [Hernández-Pinilla 2018]. La frecuencia de los fotones generados por el proceso de SFS será entonces la suma de las frecuencias de los fotones involucrados:

$$\omega_{\text{SFS}} = \omega_{\text{bombeo}} + \omega_{\text{laser}} \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta que la radiación de bombeo es más energética que la radiación láser, la frecuencia del fotón originado por SFS será mayor que la de los fotones generados por SFD.

Cabe mencionar que el origen de la no linealidad tanto de las emisiones originadas por SFD como de las originadas por SFS proviene del cristal de LiNbO_3 , cuyos coeficientes no lineales se recogen en la tabla 2.2. No obstante, tal como se menciona en el capítulo anterior, la no linealidad está relacionada con las paredes de dominio, que imponen diferentes reglas de selección.

3.2.3 Parámetros principales de los sistemas láser convencionales

En este trabajo se ha estudiado el efecto producido por la respuesta óptica de cadenas de NPs de Ag en los principales parámetros de los sistemas láser: la potencia umbral, la eficiencia y la anchura de línea láser. En particular, en el artículo “*Multiline operation from a single plasmon-assisted laser*” se recogen los resultados concernientes a mejoras en la potencia umbral y la eficiencia láser respecto a los láseres de $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ convencionales. Asimismo, en el artículo “*Spectral narrowing from a subwavelength solid state laser*” se estudian los efectos plasmónicos sobre la anchura de línea láser. A continuación, se describen los detalles más relevantes de estos parámetros láser en el contexto de este trabajo.

En primer lugar, la potencia umbral representa la potencia mínima que hay que suministrar al sistema para que la ganancia supere las pérdidas y se genere emisión láser. Un valor reducido de este parámetro indicará que el sistema láser no requiere de elevadas densidades de energía de bombeo y denotará un reducido coste energético que puede ser beneficioso en vista al desarrollo de aplicaciones.

En segundo lugar, la eficiencia láser representa la relación entre la intensidad emitida por el dispositivo láser y la potencia de bombeo suministrada. Experimentalmente, la eficiencia láser se obtiene mediante la representación gráfica de curvas PI (potencia vs intensidad). Existen múltiples factores que afectan a la eficiencia láser tales como la eficiencia de absorción de la radiación de bombeo, el denominado defecto cuántico que se explicará más adelante, las pérdidas ópticas del resonador óptico y la eficiencia de emisión del medio de ganancia. Una alta eficiencia láser procurará una mayor intensidad láser a partir de reducidas potencias de bombeo, con el consecuente interés científico y tecnológico que conlleva.

Cabe destacar un factor que influye tanto en la eficiencia como en la potencia umbral del dispositivo láser conocido como defecto cuántico, representado como q en la expresión 3.5.

$$q = h\nu_{\text{bombeo}} - h\nu_{\text{laser}} = h\nu_{\text{bombeo}} \left(1 - \frac{\lambda_{\text{bombeo}}}{\lambda_{\text{laser}}} \right) \quad (3.5)$$

donde h es la constante de Planck y ν y λ son la frecuencia y la longitud de onda respectivamente.

El defecto cuántico se define como la diferencia entre las energías del fotón de bombeo absorbido y el fotón láser emitido y representa la energía mínima que se pierde por el proceso de emisión estimulada. En general, la energía de los fotones láser emitidos es menor que la de los fotones procedentes de la radiación de bombeo. Esta pérdida de energía implica que no es posible convertir toda la energía de los fotones de bombeo en fotones láser, sino que existe una cota máxima de eficiencia. En el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$, esta pérdida de energía procede principalmente de la relajación no radiativa entre distintos niveles de energía (ver **Fig. 3.5**).

Por último, en este trabajo se ha estudiado el efecto de las resonancias plasmónicas en la anchura espectral de la línea láser. Este parámetro es de gran importancia en aplicaciones que requieren un alto grado de monocromaticidad como la espectroscopía láser, sensores atómicos [Degen 2017] o comunicaciones coherentes por fibra óptica [Gundavarapu 2019]. En sistemas en los que las pérdidas internas del material sean despreciables en comparación con las pérdidas ópticas del resonador óptico, la anchura de línea láser $\delta\nu$ se puede obtener a partir de parámetros experimentales según la expresión:

$$\delta\nu = \frac{\Delta\nu}{f} \quad (3.6)$$

donde $\Delta\nu$ representa la separación entre modos longitudinales y f es la fineza del resonador óptico, que viene definida en función de la reflectancia de los espejos según:

$$f = \frac{\pi\sqrt{R_1 R_2}}{1 - R_1 R_2} \quad (3.7)$$

en la que los términos R_1 y R_2 son las reflectancias de los dos espejos que componen el resonador óptico, en nuestro caso, un resonador plano-paralelo tipo Fabry-Pérot.

Adicionalmente, existe una sencilla relación entre la anchura de línea láser y el factor de calidad, Q , del resonador óptico. Este está relacionado con las pérdidas por ciclo de dicha cavidad. Para espejos con alta reflectancia, el factor Q se puede expresar como:

$$Q = \frac{\nu_0}{\delta\nu} \quad (3.8)$$

siendo ν_0 la frecuencia de emisión láser y $\delta\nu$ la anchura de línea de la emisión láser.

En el siguiente capítulo se amplía la información sobre los nanoláseres, entre los que se encuentran los nanoláseres de estado sólido desarrollados durante la tesis a partir de la combinación de nanoestructuras plasmónicas y el medio activo $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

3.3 El sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

A continuación se describe otro de los sistemas analizados durante la tesis doctoral: el sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Los sistemas co-dopados con iones Er^{3+} e Yb^{3+} han sido objeto de intensa investigación debido a su capacidad de generar emisiones a frecuencias más altas que las de excitación mediante procesos de conversión de frecuencias NIR-VIS que tienen lugar a partir de fenómenos de transferencia de energía entre dichos iones. Históricamente, las emisiones que se observan en los experimentos, producidos mediante el proceso de excitación por transferencia secuencial de energía o ETU (del inglés *Energy Transfer Upconversion*), han sido utilizadas para la optimización y desarrollo de láseres y otros dispositivos ópticos [Snitzer 1965, Hsu 1994, Qin 2019]. El caso particular del sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ ha sido estudiado por Cantelar et al., quienes utilizaron el ion Yb^{3+} como ion donador con el fin de desarrollar amplificadores ópticos eficientes en guías de onda [Lifante 1999, Cantelar 2003]. En la actualidad, existe un gran interés por las emisiones ETU dada su aplicabilidad en variedad de campos entre los que cabe mencionar la biomedicina y la bioimagen [González-Béjar 2016, Wen 2018], la seguridad [You 2019] o la energía solar [Guo 2019].

En esta sección se resumen las propiedades espectroscópicas más relevantes de los iones Er^{3+} e Yb^{3+} y se introducen los mecanismos específicos de conversión de frecuencias NIR-VIS que tienen lugar en el sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$, objeto de estudio en la tesis.

3.3.1 El ion Er^{3+} en LiNbO_3

El Er^{3+} es un ion TR^{3+} con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{11}$ que presenta transiciones ópticas f - f en la región espectral del visible y el NIR. Entre estas últimas, destaca la transición $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ a una longitud de onda en torno a $1.5 \mu\text{m}$. Esta transición es ampliamente utilizada en telecomunicaciones dada su localización espectral en una de las ventanas de baja atenuación de las actuales fibras ópticas. Por otra parte, entre las transiciones situadas en la región espectral del visible destacan las transiciones $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ en la región verde del espectro electromagnético

(alrededor de 550 nm) con potenciales aplicaciones en nanotermometría [Jaque 2016] y en sistemas láser operando en el verde [Tsao 2012, Moglia 2015].

Las propiedades ópticas del sistema $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ fueron estudiadas por primera vez en los años setenta por Gabrielyan et al. [Gabrielyan 1970]. La **Fig. 3.8** muestra un diagrama de niveles del ion Er^{3+} en el que se han señalado las transiciones más importantes en el contexto de esta tesis. La relevancia de dichas transiciones en este trabajo debe a su solapamiento espectral con la respuesta plasmónica de las cadenas de NPs de Ag fabricadas sobre LiNbO_3 .

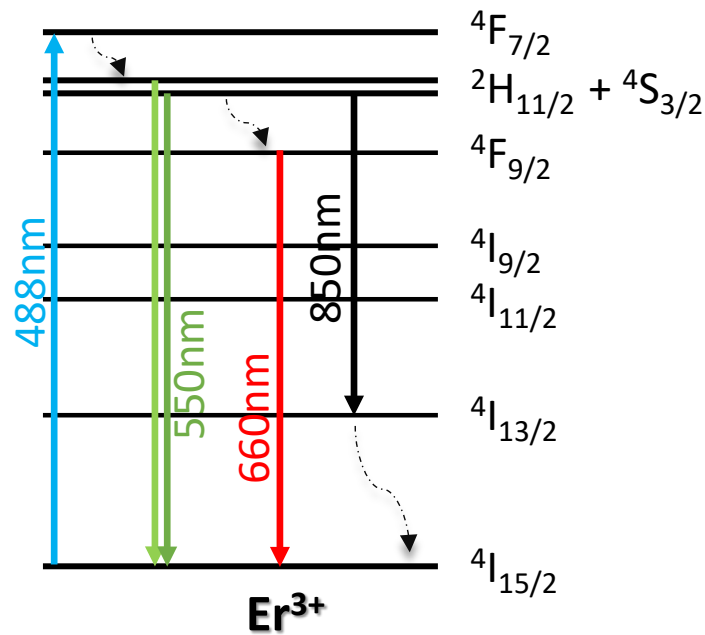


Fig. 3.8 Esquema de niveles del ion Er^{3+} . Las flechas rectas indican las transiciones ópticas relevantes en el contexto de esta tesis. Las flechas curvas punteadas indican transiciones no radiativas.

3.3.2 El ion Yb^{3+} en LiNbO_3

El Yb^{3+} es un ion TR^{3+} con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{13}$. Esta configuración da lugar a un esquema de niveles muy sencillo formado por dos estados energéticos: el estado fundamental $^2F_{7/2}$ y estado excitado $^2F_{5/2}$. Al igual que el caso del ion Nd^{3+} , el Yb^{3+} sustituye a los iones Li^+ al introducirse en la red cristalina del LiNbO_3 , presentando simetría C_3 . Esta simetría rompe la degeneración de los niveles de energía excitado $^2F_{5/2}$ y fundamental $^2F_{7/2}$, que se desdoblan en tres y en cuatro subniveles *Stark* respectivamente debido al momento angular total J correspondiente a cada nivel de energía (**Fig. 3.9a**). Asimismo, aunque el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ presenta transiciones de carácter σ y π debido al efecto de campo cristalino [Montoya 99], en esta tesis se han

utilizado cristales con configuración geométrica *corte z* que permiten únicamente el acceso a transiciones de carácter σ .

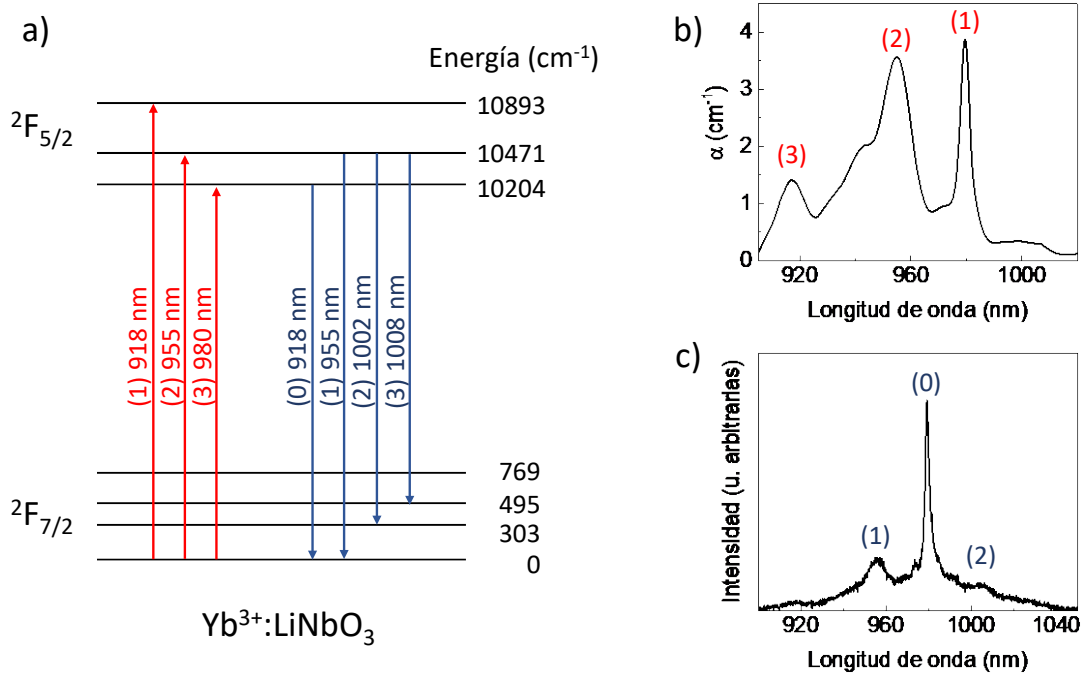


Fig. 3.9 a) Representación de los niveles de energía del ion Yb^{3+} en el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Las transiciones de absorción y emisión se representan con flechas rojas y azules, respectivamente. b) Espectro de absorción de $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en configuración σ a temperatura ambiente. c) Espectro de luminiscencia de $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en configuración σ bajo excitación a $\lambda = 920 \text{ nm}$ a temperatura ambiente. Las transiciones más relevantes se identifican mediante números entre paréntesis.

Por otra parte, desde el desarrollo de los diodos láser de InGaAs con emisiones en torno a 980 nm , el ion Yb^{3+} ha sido objeto de investigación debido a su capacidad de generar acción láser en variedad de matrices cristalinas en las que se introduce como ion dopante [Siebold 2009, Kisel 2015, Tian 2019]. Entre ellas se incluye el LiNbO_3 [Jones 1995, Montoya 1999, Montoya 2000, Capmany 2000, Ramírez 2003]. Asimismo, cabe destacar la capacidad de este ion de generar acción láser con pulsos ultracortos [Innerhofer 2003], que ha permitido el desarrollo de láseres de Yb^{3+} de femtosegundos, hoy en día comerciales, que emiten en longitudes de onda en torno a un micrómetro. Por último, la reciente asociación de estructuras plasmónicas con sistemas cristalinos activados con este ion ha permitido la obtención de dispositivos láser con emisión en la nanoescala. Estos dispositivos son actualmente de gran interés tecnológico ya que presentan nuevas funcionalidades no demostradas en los correspondientes dispositivos láser volumétricos basados en el mismo cristal [Sánchez-García 2019]. La **Fig. 3.9b** muestra el espectro de absorción a temperatura ambiente del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en configuración σ , utilizada durante los experimentos correspondientes de la tesis. Como

se puede observar, en el espectro se identifican distintas bandas principales de absorción en el rango espectral 910 - 1020 nm. Estas bandas provienen de transiciones desde los distintos niveles Stark del estado fundamental $^2F_{7/2}$ hasta los niveles Stark del estado excitado $^2F_{5/2}$ (ver Fig. 3.9a).

La Fig. 3.9c muestra el espectro de luminiscencia a temperatura ambiente del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en configuración σ bajo excitación a $\lambda = 920 \text{ nm}$. A esta temperatura se observan múltiples transiciones con origen en distintos niveles Stark del estado excitado $^2F_{5/2}$, entre las que destaca la transición a $\lambda = 980 \text{ nm}$ (ver Fig. 3.9a).

Además de su interés como ion láser, el Yb^{3+} ha sido extensamente utilizado como ion donador para procesos de ETU entre iones ópticamente activos. Este interés se debe fundamentalmente a su alta sección eficaz de absorción y, por otra parte, a su sencillo esquema de niveles de energía, que permite evitar canales de desexcitación adicionales que disminuyan la eficiencia de los mecanismos de transferencia de energía.

3.3.3 Conversión de frecuencias NIR-VIS en el sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

Las primeras investigaciones sobre ETU a partir de iones ópticamente activos se publicaron en el año 1959 en el trabajo realizado por Bloembergen et al. [Bloembergen 1959]. Desde entonces, se han identificado variedad de procesos ETU [Auzel 2004]. En los experimentos realizados durante la tesis, se ha estudiado la intensificación plasmónica de las emisiones producidas por procesos ETU en el sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ que se detallan a continuación.

La Fig. 3.10 muestra el esquema conjunto de los niveles de energía de los iones Yb^{3+} y Er^{3+} , así como los diferentes mecanismos ETU (marcados con círculos rojos) que dan lugar a luminiscencia en la región espectral del verde y del rojo. Bajo excitación directa al ion Yb^{3+} a $\lambda = 920 \text{ nm}$, la generación por ETU de estas emisiones involucra la absorción de dos fotones y la emisión de un fotón de mayor energía. Como se puede observar en la figura, existen dos posibles mecanismos que generan las emisiones de ETU del ion Er^{3+} bajo las condiciones experimentales utilizadas.

En primer lugar (mecanismo 1, Fig. 3.10), mediante la absorción consecutiva de dos fotones de la radiación de excitación, el ion Yb^{3+} puede transferir su energía a iones Er^{3+} próximos, excitándolos según las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ y $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$. Posteriormente, el ion Er^{3+} se relajará no radiativamente hasta los niveles de energía $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$. Desde estos niveles es posible bien la desexcitación radiativa hasta el nivel fundamental, dando lugar a emisiones en la región espectral verde (525 – 550 nm), o bien la desexcitación no radiativa hasta el nivel de energía $^4F_{9/2}$, desde el que se generará emisión en la región espectral roja (en torno a 660 nm).

En segundo lugar (mecanismo 2, **Fig. 3.10**), tras la absorción de un fotón de la radiación de excitación, el ion Yb^{3+} transfiere su energía a un ion Er^{3+} cercano promoviéndolo al nivel excitado $^4\text{I}_{11/2}$. A continuación el ion Er^{3+} se relaja no radiativamente hasta el nivel inferior $^4\text{I}_{13/2}$. Si durante el tiempo en el que el ion Er^{3+} se encuentra en este nivel energético se produce un segundo proceso de transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, el ion Er^{3+} será directamente excitado al nivel energético $^4\text{F}_{9/2}$, desde el que se generarán emisiones por ETU en la región espectral roja (en torno a 660 nm).

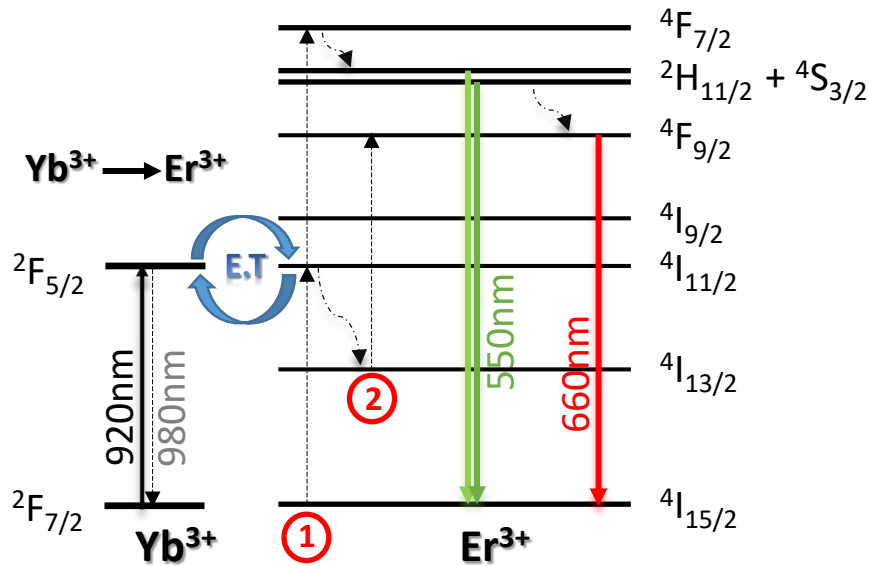


Fig. 3.10 Esquema de los procesos de transferencia de energía resonante entre los iones Yb^{3+} - Er^{3+} en LiNbO_3 bajo excitación directa al ion Yb^{3+} a $\lambda = 920 \text{ nm}$. Los círculos rojos numerados indican los posibles mecanismos de ETU que dan lugar a fenómenos de conversión de frecuencias NIR-VIS. Las flechas de color indican las emisiones del ion Er^{3+} y la flecha negra señala la transición de absorción del Yb^{3+} . Las flechas punteadas rectas indican transiciones virtuales involucradas en el proceso de transferencia de energía, mientras que las flechas curvas representan transiciones no radiativas.

Una vez resumidos los aspectos más relevantes de la espectroscopia del sistema Er^{3+} - $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ y los mecanismos de transferencia de energía observados durante los experimentos, en el siguiente capítulo se describirán los posibles procesos de intensificación plasmónica de las emisiones generadas por ETU estudiadas.

3.4 Referencias

- [Auzel 2004] F. Auzel, "Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids", *Chem. Rev.* **104**, 139 (2004).
- [Belabaev 1975] K. G. Belabaev, A. A. Kaminskii, S. E. Sarkisov, "Stimulated emission from ferroelectric LiNbO_3 crystals containing Nd^{3+} and Mg^{2+} ions", *Phys. Stat. Sol. (a)* **28**, K17 (1975).
- [Bloembergen 1959] N. Bloembergen, "Solid state infrared quantum counters", *Phys. Rev. Lett.* **2**, 84 (1959).
- [Brüske 2019] D. Brüske, S. Suntsov, C. E. Rüter, D. Kip, "Efficient $\text{Nd}:\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ ridge waveguide lasers emitting around 1085 nm", *Opt. Express* **27**, 8884 (2019).
- [Burlot 1996] R. Burlot, R. Moncorgé, H. Manaa, G. Boulon, Y. Guyot, J. G. Solé, D. Cochet-Muchy, "Spectroscopic investigation on Nd^{3+} ion in LiNbO_3 , $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ and LiTaO_3 single crystals relevant for laser applications", *Opt. Mater.* **6**, 313 (1996).
- [Cantelar 2003] E. Cantelar, G.A. Torchia, J.A. Sanz-García, P.L. Pernas, G. Lifante, F. Cussó, "Red, green and blue simultaneous generation in aperiodically poled Zn-diffused $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nonlinear channel waveguides", *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2991 (2003).
- [Capmany 2000] J. Capmany, E. Montoya, V. Bermúdez, D. Callejo, E. Diéguez, L. E. Bausá, "Self-frequency doubling in Yb^{3+} doped periodically poled $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ bulk crystal", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1374 (2000).
- [Degen 2017] C. L. Degen, F. Reinhard, P. Cappellaro, "Quantum sensing", *Rev. Mod. Phys.* **89**, 035002 (2017).
- [Dolhen 2018] M. Dolhen, M. Tanaka, V. Couderc, S. Chenu, G. Delaizir, T. Hayakawa, J. Cornette, F. Brisset, M. Colas, P. Thomas, J. R. Duclère, " Nd^{3+} -doped transparent tellurite ceramics bulk lasers", *Sci. Rep.* **8**, 4640 (2018).
- [Evlanova 1967] N. F. Evlanova, A. S. Kovalev, V. A. Koptsik, L. S. Kornienk, A. M. Prokhoro, L. N. Rashkovi, "Stimulated emission of LiNbO_3 crystals with neodymium impurity", *JETP Lett. (USSR)* **5**, 291 (1967).
- [Fan 1986] T. Y. Fan, A. Cordova-Plaza, M. J. F. Digonnet, R. L. Byer, H. J. Shaw, " $\text{Nd}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ spectroscopy and laser devices", *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 140 (1986).

- [Gabrielyan 1970] V. T. Gabrielyan, A. A. Kaminskii, L. Li, “*Absorption and luminescence spectra and energy levels of Nd³⁺ and Er³⁺ ions in LiNbO₃ crystals*”, *Phys. Stat. Sol. (a)* **3**, K37 (1970).
- [García Solé 1993] J. García Solé, T. Petit, H. Jaffrezic, G. Boulon, “*Lattice Location of the Non-Equivalent Nd³⁺ Ions in LiNbO₃:Nd and LiNbO₃:MgO:Nd*”, *EPL* **24**, 719 (1993).
- [González-Béjar 2016] M. González-Béjar, L. Francés-Soriano, J. Pérez-Prieto, “*Upconversion nanoparticles for bioimaging and regenerative medicine*”, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **4**, 47 (2016).
- [Gundavarapu 2019] S. Gundavarapu, G. M. Brodnik, M. Puckett, T. Huffman, D. Bose, R. Behunin, J. F. Wu, T. Q. Qiu, C. Pinho, N. Chauhan, J. Nohava, P. T. Rakich, K. D. Nelson, M. Salit, D. J. Blumenthal, “*Sub-hertz fundamental linewidth photonic integrated Brillouin laser*”, *Nat. Photonics* **13**, 60 (2019).
- [Guo 2019] Q. Guo, J. Wu, Y. Yang, X. Liu, J. Jia, J. Dong, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Wei, Y. Huang, “*High performance perovskite solar cells based on β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Sc³⁺@NaYF₄ core-shell upconversion nanoparticles*”, *J. Power Sources* **426**, 178 (2019).
- [Guy 1998] S. Guy, C. L. Bonner, D. P. Shepherd, D. C. Hanna, A. C. Tropper, B. Ferrand, “*High-inversion densities in Nd:YAG-upconversion and bleaching*”, *IEEE J. Quantum Electron.* **34**, 900 (1998).
- [Henderson 2006] B. Henderson, G.F. Imbusch, “*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”, Clarendon Press (2006).
- [Hernández-Pinilla 2018] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, C. de las Heras, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, M. O Ramírez, “*Multiline operation from a single plasmon-assisted laser*”, *ACS Photonics* **5**, 406 (2018).
- [Hernández-Pinilla 2019] D. Hernández-Pinilla, J. Cuerda, P. Molina, M. O Ramírez, L. E. Bausá, “*Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser*”, *ACS Photonics* **6**, 2327 (2019).
- [Hsu 1994] K. Hsu, C. M. Miller, J. T. Kringlebotn, E. M. Taylor, J. Townsend, D. N. Payne, “*Single-mode tunable erbium:ytterbium fiber Fabry–Perot microlaser*”, *Opt. Lett.* **19**, 886 (1994).

- [Innerhofer 2003] E. Innerhofer, T. Südmeyer, F. Brunner, R. Häring, A. Aschwanden, R. Paschotta, C. Hönninger, M. Kumkar, U. Keller, "60-W average power in 810-fs pulses from a thin-disk Yb:YAG laser", *Opt. Lett.* **28**, 367 (2003).
- [Jaque 1999] D. Jaque, J. Capmany, J. A. Sanz García, A. Brenier, G. Boulon, J. García Solé, "Nd³⁺ ion based self frequency doubling solid state lasers", *Opt. Mater.* **13**, 147 (1999).
- [Jaque 2016] B. del Rosal, E. Ximendes, U. Rocha, D. Jaque, "In vivo luminescence nanothermometry: from materials to applications", *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1600508 (2017).
- [Jones 1995] J. K. Jones, J. P. de Sandro, M. Hempstead, D. P. Sheperd, A. C. Large, A. C. Tropper, J. S. Wilkinson, "Channel waveguide laser at 1 μm in Yb-indiffused LiNbO₃", *Opt. Lett.* **20**, 1477 (1995).
- [Kaminow 1975] I. P. Kaminow, L. W. Stulz, "Nd:LiNbO₃ laser", *IEEE J. Quantum Electron.* **11**, 306 (1975).
- [Kaminskii 1970] A. A. Kaminskii, "High-temperature spectroscopic investigation of stimulated emission from lasers based on crystals activated with Nd³⁺ ions", *Phys. Stat. Sol. (a)* **1**, 573 (1970).
- [Kaminskii 1972] A. A. Kaminskii, "Laser and spectroscopic properties of activated ferroelectrics", *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 194 (1972).
- [Kaminskii 1990] A. A. Kaminskii, "Laser crystals", Springer (1990).
- [Kisel 2015] V. E. Kisel, A. S. Rudenkov, A. A. Pavlyuk, A. A. Kovalyov, V. V. Preobrazhenskii, M. A. Putyato, N. N. Rubtsova, B. R. Semyagin, N. V. Kuleshov, "High-power, efficient, semiconductor saturable absorber mode-locked Yb:KGW bulk laser", *Opt. Lett.* **40**, 2707 (2015).
- [Li 2016] C. Li, C-L. Feng, H. Y. Oderji, G-N. Luo, H-B. Ding, "Review of LIBS application in nuclear fusion technology", *Front. Phys.* **11**, 114214 (2016).
- [Lifante 1999] G. Lifante, E. Cantelar, J. A. Muñoz, R. Nevado, J. Sanz-Garcia, F. Cussó, "Zn-diffused LiNbO₃:Er³⁺/Yb³⁺ as a waveguide laser material", *Opt. Mater.* **13**, 181 (1999).
- [Lorenzo 1997] A. Lorenzo, H. Loro, J. E. Muñoz Santiuste, M. C. Terrile, G. Boulon, L. E. Bausá, J. García Solé, "RBS/channeling to locate active ions in laser materials: application to rare earth activated LiNbO₃", *Opt. Mater.* **8**, 55 (1997).
- [Loro 1995] H. Loro, M. Voda, F. Jaque, J. García Solé, J. E. Muñoz Santiuste, "Polarized absorption of Nd³⁺ in LiNbO₃: Effect of MgO codoping", *J. Appl. Phys.* **77**, 5929 (1995).

- [McMillen 1998] D. K. McMillen, T. D. Hudson, J. Wagner, J. Singleton, “*Holographic recording in specially doped lithium niobate crystals*”, *Opt. Express* **2**, 491 (1998).
- [Moglia 2015] F. Moglia, S. Müller, F. Reichert, P. W. Metz, T. Calmano, C. Kränkel, E. Heumann, G. Huber, “*Efficient upconversion-pumped continuous wave $\text{Er}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ lasers*”, *Opt. Mater.* **42**, 167 (2015).
- [Molina 2007] P. Molina, D. Sarkar, M. O Ramírez, J. García Solé, L. E. Bausá, B. J. García, J. E. Muñoz Santiuste, “ *Nd^{3+} ion shift under domain inversion by electron beam writing in LiNbO_3* ”, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 141901 (2007).
- [Molina 2016] P. Molina, E. Yraola, M. O Ramírez, C. Tserkezis, J. L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, “*Plasmon-assisted Nd^{3+} -based solid-state nanolaser*”, *Nano Lett.* **16**, 895 (2016).
- [Montoya 1999] E. Montoya, A. Lorenzo, L. E. Bausá. “*Optical characterization of $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ crystals*”, *J. Phys. Condens. Matter* **11**, 311 (1999).
- [Montoya 1999B] E. Montoya, J. Capmany, L. E. Bausá, T. Kellner, A. Dening, G. Huber, “*Infrared and self-frequency doubled laser action in Yb^{3+} -doped $\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$* ”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3113 (1999).
- [Montoya 2000] E. Montoya, J. A. Sanz-García, J. Capmany, L. E. Bausá, A. Dening, T. Kellner, G. Huber, “*Continuous wave infrared laser action, self-frequency doubling, and tunability of $\text{Yb}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$* ”, *J. Appl. Phys.* **87**, 4056 (2000).
- [Qin 2019] X. Qin, J. Xu, Y. Wu, X. Liu, “*Energy-transfer editing in lanthanide-activated upconversion nanocrystals: a toolbox for emerging applications*”, *ACS Cent. Sci.* **5**, 29 (2019).
- [Ramírez 2003] M. O Ramírez, D. Jaque, J. A. Sanz García, L. E. Bausá, and J. E. Muñoz Santiuste, “*74% Slope efficiency from a diode-pumped $\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3:\text{MgO}$ laser crystal*”, *Appl. Phys. B* **77**, 621 (2003).
- [Sánchez-García 2019] L. Sánchez-García, M. O Ramírez, R. M. Solé, J. J. Carvajal, F. Díaz, L. E. Bausá, “*Plasmon-induced dual-wavelength operation in a Yb^{3+} laser*”, *Light Sci. Appl.* **8**, 14 (2019).
- [Siebold 2009] M. Siebold, M. Loeser, U. Schramm, J. Koerner, M. Wolf, M. Hellwing, J. Hein and K. Ertel, “*High-efficiency, room-temperature nanosecond $\text{Yb}:\text{YAG}$ laser*”, *Opt. Express* **17**, 19887 (2009).
- [Snitzer 1965] E. Snitzer, R. Woodcock. “ *$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ glass laser*”, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 45 (1965).

[Sun 2017] W-B. Sun, X-F. Yang, Z-B. Zhang, W-H. Wong, D-Y. Yu, E. Y-B. Pun, D.L. Zhang, "Optical damage resistant Ti-diffused Zr/Er-codoped lithium niobate strip waveguide for high-power 980 nm pumping", *Opt. Express* **25**, 8653 (2017).

[Tian 2019] W. Tian, C. Yu, J. Zhu, D. Zhang, Z. Wei, X. Xu, J. Xu, "Diode-pumped high-power sub-100 fs Kerr-lens mode-locked Yb:CaYAlO₄ laser with 1.85 MW peak power", *Opt. Express* **27**, 21448 (2019).

[Tsao 2012] H-X. Tsao, S-T. Lin, C-L. Wang, H-C. Su, C-M. Huang, Y-W. Jhang, C. Hu, T-Y. Tsai, J-K. Sheu, "A Green Upconversion Laser with Erbium-Doped LiLuF₄ Crystal by 976 nm Fiber Laser Pump", *Int. J. Opt. Appl.* **2**, 72 (2012).

[Volk 1996] T. Volk, M. Woehlecke, N. Rubinina, A. Reichert, N. Razumovski, "Optical-damage-resistant impurities (Mg, Zn, In, Sc) in lithium niobate", *Ferroelectrics* **183**, 291 (1996).

[Wen 2018] S. H. Wen, J. J. Zhou, K. Z. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. G. Liu, D. Y. Jin, "Advances in highly doped upconversion nanoparticles", *Nat. Commun.* **9**, 2415 (2018).

[Wong 2002] K. K. Wong, "Properties of Lithium Niobate", INSPEC/Institution of Electrical Engineers (2002).

[You 2019] W. You , D. Tu , R. Li , W. Zheng, X. Chen, "'Chameleon-like' optical behavior of lanthanide-doped fluoride nanoplates for multilevel anti-counterfeiting applications", *Nano Res.* **12** , 1417 (2019).

[Zhang 2015] D. L. Zhang, C. X. Qiu, W-J. Du, W. H. Wong, E. Y-B. Pun, "Zr⁴⁺/Ti⁴⁺ codiffusion characteristics in Lithium Niobate", *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 567 (2015).

[Zhong 1980] G-G. Zhong, J. Jian, Z-K. Wu, "Measurement of optically induced refractive-index damage of lithium niobate doped with different concentrations of MgO", *Proc. 11th Int. Quantum Electron. Conf.*, IEEE Cat. No. **80**, 631 (1980).

Capítulo 4

Resonancias de plasmones superficiales localizados

A lo largo de esta tesis se ha estudiado la interacción de la radiación electromagnética con diversos sistemas entre los que hay que destacar las nanoestructuras metálicas. En este capítulo se tratará una de las propiedades más importantes de este tipo de nanoestructuras: las resonancias de plasmones superficiales localizados (LSPRs). El origen de estas resonancias reside en el acoplamiento de los campos electromagnéticos de la luz con oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción del metal, que permite confinar y manipular la luz en la nanoescala, más allá del límite de difracción impuesto por la óptica tradicional. Como consecuencia, el uso de nanoestructuras plasmónicas ha dado lugar a importantes aplicaciones en un amplio rango de campos tales como la biomedicina [Kim 2019], la generación de energía solar [Jang 2016] y la sensórica [Tong 2014, Wang 2017] entre otros [Stockman 2018].

En particular, cuando una onda electromagnética incide sobre un metal se produce el desplazamiento de electrones de la banda de conducción dando lugar a oscilaciones superficiales de cargas. En este caso, las cargas del metal se concentran en la superficie y permiten la generación de intensos campos eléctricos en sus cercanías. La radiación electromagnética puede acoplarse a estas oscilaciones de carga superficiales cuando la frecuencia de ambos es resonante, dando lugar al fenómeno conocido como *resonancia de plasmones superficiales* (SPP). Asimismo, cuando estas oscilaciones colectivas de electrones se encuentran confinadas en nanoestructuras de tamaños inferiores a la longitud de onda, como el caso de NPs, estas se conocen como *resonancia de plasmones superficiales localizados*, LSPRs.

Una de las maneras más comunes de analizar la magnitud de estos plasmones es atendiendo a la función dieléctrica de cada material, que describe la interacción radiación-materia desde un punto de vista macroscópico. La **Fig. 4.1** muestra las componentes real $Re(\epsilon)$ (**Fig. 4.1a**) e imaginaria $Im(\epsilon)$ (**Fig. 4.1b**) de la función dieléctrica de algunos de los metales más utilizados en el campo de la plasmónica: el oro, la plata y el cobre. En general, $Re(\epsilon)$ representa las pérdidas (o la ganancia si el signo es negativo) de la energía electromagnética en el metal por dispersión, mientras que $Im(\epsilon)$ se refiere a las pérdidas por absorción. De acuerdo con la **Fig. 4.1**, en estos metales, generalmente $Im(\epsilon)$ domina frente a $Re(\epsilon)$ a longitudes de onda cortas. Esto

se debe a la absorción mayoritaria de la radiación incidente por medio de transiciones electrónicas inter-banda. Como consecuencia, la respuesta de estos metales a estas longitudes de onda tiene un carácter principalmente disipativo.

Sin embargo, a longitudes de onda más largas, los electrones de conducción son capaces de responder colectivamente a las oscilaciones del campo E de la radiación incidente, de acuerdo con los valores negativos de $Re(\epsilon)$ que muestra la función dieléctrica de estos materiales (**Fig. 4.1a**). La gran movilidad electrónica permite el apantallamiento de dicha radiación, evitando que esta penetre en el metal y confinando la respuesta en zonas nanométricas cercanas a su superficie (**Fig. 4.1c**). Esto confiere un carácter principalmente radiativo a las nanoestructuras metálicas permitiendo su uso como nano-antenas [Novotny 2011]. Adicionalmente, la concentración de energía electromagnética en tan reducido espacio, notablemente inferior a la longitud de onda de la radiación, puede dar lugar a una respuesta óptica excepcionalmente intensa capaz de intensificar múltiples fenómenos ópticos en la nanoescala tales como la fluorescencia de diferentes tipos de emisores [Okamoto 2004, Lozano 2013, Yraola 2015, Sánchez-García 2017], la dispersión Raman [Benz 2016, Ding 2016], las emisiones procedentes de procesos no lineales [Yraola 2013, Sánchez-García 2016, Gómez-Tornero 2017, Hernández-Pinilla 2018] y los procesos de emisión estimulada [Oulton 2009, Yang 2015, Molina 2016, Hernández-Pinilla 2019] entre otros.

En general, materiales con rangos espectrales que presenten altos valores negativos de $Re(\epsilon)$ y reducidos valores de $Im(\epsilon)$ presentaran un mayor *scattering*² de la radiación electromagnética incidente y un menor grado de pérdidas, dando lugar a un intenso confinamiento óptico. En la **Fig. 4.1**, se puede observar que la Ag presenta los valores más negativos de $Re(\epsilon)$ y los valores más reducidos de $Im(\epsilon)$ para longitudes de onda $\lambda \gtrsim 400 \text{ nm}$, lo que provocará intensas resonancias plasmónicas. Por esta razón, se decidió utilizar este metal como material plasmónico durante los experimentos.

En las siguientes secciones se resumen los parámetros físicos que determinan la respuesta óptica de las nanoestructuras metálicas y se estudian sus efectos en la radiación de excitación y en la radiación emitida de especies ópticas cercanas. Asimismo, se analizan los mecanismos de intensificación plasmónica en luminiscencia originada por procesos de conversión de frecuencias entre iones activos y se expone la situación actual (*state of the art*) de los nanoláseres.

² El uso del término *scattering* está muy generalizado en el campo y resulta más específico que los términos en dispersión o esparcimiento en español.

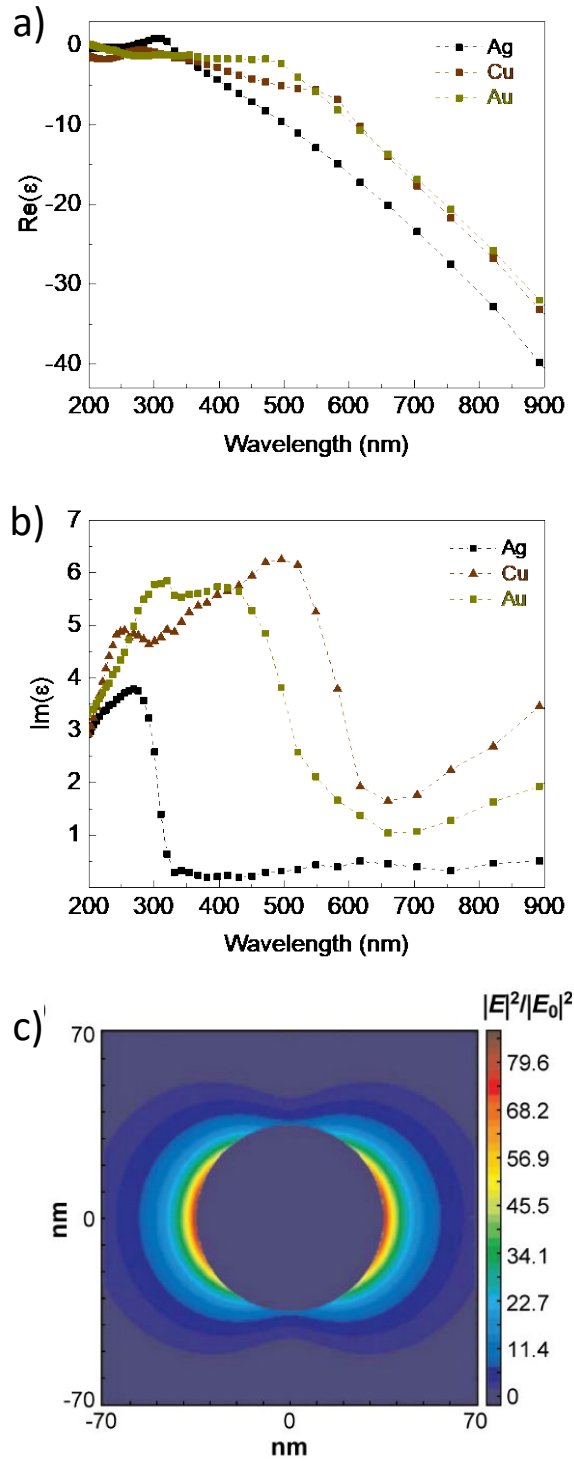


Fig. 4.1 a) Componente real y b) componente imaginaria de la función dieléctrico del Au (ocre), Ag (negro) y Cu (marrón). Datos adquiridos de Johnson & Christy [Johnson 1972]. c) Simulación de la amplitud de campo E en las inmediaciones de una NP de Ag de 70 nm de diámetro en vacío bajo incidencia de radiación electromagnética de longitud de onda coincidente con el máximo de la respuesta plasmónica (Imagen adaptada de [Stiles 2008]).

4.1 Control de la respuesta óptica de nanoestructuras plasmónicas

La eficiencia de absorción y de *scattering* de una nanoestructura metálica se define a partir de sus respectivas secciones eficaces. El cálculo de estos parámetros se puede simplificar si nos restringimos al caso de NPs de tamaño inferior al de la longitud de onda de la radiación incidente, como las utilizadas durante los experimentos de la tesis. En estos casos, es posible utilizar la aproximación cuasi-estática en la que el campo E puede ser considerado constante en todo el volumen de la nanoestructura.

De acuerdo con lo expuesto al principio de este capítulo, la incidencia de luz sobre una NP metálica induce un dipolo eléctrico debido al desplazamiento colectivo de los electrones. Teniendo en cuenta que la polarizabilidad define la tendencia de una distribución de cargas a ser desplazada de su posición de equilibrio por un campo E externo, es posible utilizar este parámetro para cuantificar la magnitud de las resonancias plasmónicas de una NP en aproximación electrostática. La expresión de la polarizabilidad de una esfera bajo aproximación cuasi-estática viene dada por [Maier 2007]:

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (4.1)$$

Donde r es el radio de la NP, ε_m es la función dieléctrica del medio que la rodea y $\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica del metal. A su vez, la polarizabilidad está directamente relacionada con las secciones eficaces de absorción y de *scattering* de la NP según las expresiones [Maier 2007]:

$$\sigma_{sca} = \frac{16\pi^3}{6\lambda^4} |\alpha|^2 \quad (4.2)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi \cdot \text{Im}[\alpha]}{\lambda} \quad (4.3)$$

El análisis de las ecuaciones 4.1 a 4.3 es de gran relevancia para entender las propiedades que controlan la respuesta óptica de NPs metálicas. En particular, las expresiones 4.2 y 4.3 indican que el desplazamiento colectivo de electrones de conducción provoca un aumento de la eficiencia con la que una NP metálica absorbe y re-irradia luz. Además, es importante notar en la expresión 4.1 que la polarizabilidad diverge para frecuencias en las que $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$. Esta igualdad se conoce como la

condición de resonancia o condición de Fröhlich e indica la posición espectral a la que la excitación de los modos plasmónicos de la NP produce la máxima respuesta [Maier 2007].

En este sentido, desde el punto de vista de las aplicaciones, es imperativo que la frecuencia de la radiación incidente solape espectralmente con las frecuencias de resonancia de las nanoestructuras plasmónicas. En el caso particular de esta tesis, se han utilizado iones TR^{3+} cuyas transiciones electrónicas de absorción y emisión tienen lugar en las regiones espectrales del VIS y el NIR. Aunque la resonancia plasmónica de NPs de Ag tiene lugar principalmente en la región espectral del azul [Liu 2015], los arreglos de NPs utilizados en este trabajo presentan una respuesta óptica extendida hacia las regiones espectrales de interés. Los principales parámetros físicos que permiten modificar la respuesta óptica de este tipo de nanoestructuras se resumen a continuación.

4.1.1 Entorno de las nanoestructuras plasmónicas

Uno de los parámetros físicos que controlan directamente la respuesta óptica de las nanoestructuras metálicas es el índice de refracción del medio que las rodea [García 2011, Liu 2015]. Nótese que la propia frecuencia de resonancia está directamente relacionada con este parámetro a partir de la condición de Fröhlich $\varepsilon(\omega) = 2\varepsilon_m$, que determina la posición espectral del máximo de la resonancia plasmónica. Sin embargo, el control de la resonancia plasmónica en el contexto de esta tesis no es relevante ya que se utilizaron medios con un índice de refracción fijo (aire, NP de Ag y LiNbO_3) durante los experimentos.

4.1.2 Tamaño de las nanoestructuras plasmónicas

Además del entorno de las nanoestructuras plasmónicas, el tamaño de las mismas representa otro de los parámetros físicos que permite controlar su respuesta óptica. De acuerdo a las expresiones 4.2 y 4.3, bajo aproximación cuasi-estática ($r < 50 \text{ nm}$), las secciones eficaces de absorción (σ_{abs}) y de scattering (σ_{sca}) varían con el radio de la NP según r^6 y r^3 , respectivamente. Como consecuencia, la respuesta óptica de una NP de pequeñas dimensiones presentará generalmente un fuerte carácter absorbente, mientras que la respuesta de una NP de mayor tamaño viene dominada principalmente por el *scattering* de la radiación incidente. A este respecto, existen múltiples trabajos dedicados a estudiar la influencia del tamaño en la respuesta óptica de distintos tipos de nanoestructuras [Sönnichsen 2002, Liz-Marzán 2006, Lee 2006, García 2011, Ryzenga 2011, Coronado 2011]. A modo de ejemplo, se resume el estudio realizado por Coronado et al, que incluye el análisis teórico de la respuesta óptica de NPs esféricas de Ag de 10,

50 y 100 nm de diámetro. En dicho trabajo se incluye la sección eficaz de extinción, definida según la expresión:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (4.4)$$

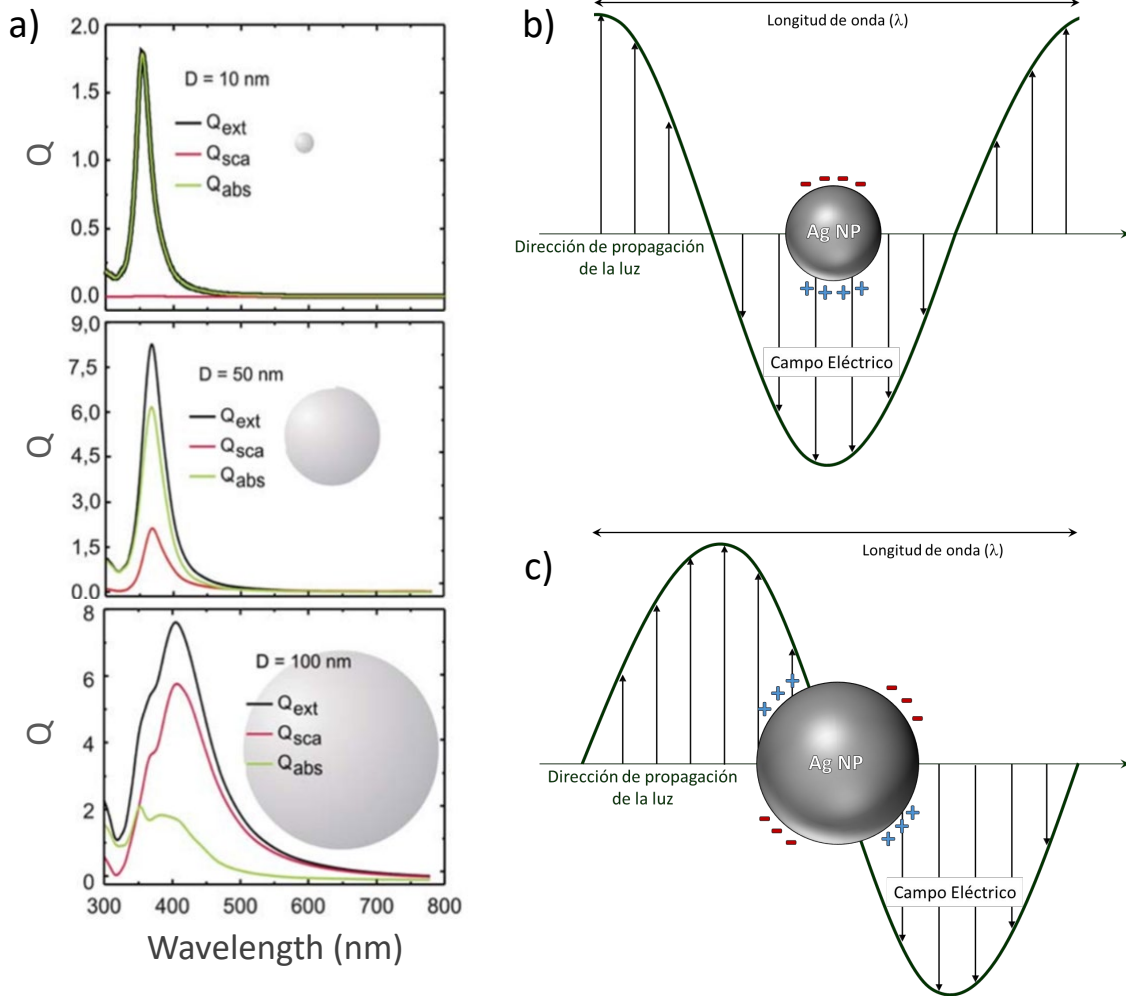


Fig. 4.2 a) Cálculos de las eficiencias de extinción (Q_{ext}), scattering (Q_{sca}) y absorción (Q_{abs}) de NPs esféricas de Ag (en vacío) de 10 nm, 50 nm y 100 nm de diámetro (D). Las eficiencias se definen como la relación entre las correspondientes secciones eficaces (σ) y el área geométrica de cada esfera. Figura adaptada de [Coronado 2011]. b) Efecto del campo E en la densidad de carga superficial de una NP de Ag de tamaño muy inferior al de la longitud de onda incidente o c) de tamaño comparable.

La **Fig. 4.2a** muestra tanto la extinción como la contribución por absorción y dispersión de NPs de Ag de diferente tamaño. El panel superior refleja el carácter absorbente de una NP de pequeñas dimensiones, de acuerdo con la expresión 4.2. Por

otra parte, a medida que se incrementa el diámetro de la NP (**Fig. 4.2a, centro**), se puede observar como aumenta la contribución de *scattering* a la respuesta óptica de la misma. Por último, el panel inferior muestra la respuesta óptica de una NP de 100 nm de diámetro, situado en el límite de validez de la aproximación cuasi-estática para la que el campo E se considera homogéneo en el interior de la NP. En la figura se observa un ensanchamiento y un desplazamiento de la posición espectral del máximo de la LSPR hacia longitudes de onda mayores. Además, se puede discernir la contribución de dos modos plasmónicos originados por modos de oscilación electrónica dipolares (**Fig. 4.2b**) y cuadrupolares (**Fig. 4.2c**). Estos últimos son consecuencia de la pérdida de homogeneidad del campo E en el interior de una NP de tamaño comparable al de la longitud de onda de la luz incidente.

4.1.3 Geometría de las nanoestructuras plasmónicas

Hasta ahora se han mostrado trabajos centrados en NP esféricas. Sin embargo, se han analizado gran variedad de nanoestructuras con formas más complejas (nano-cubos [Rycenga 2011, Sánchez-García 2014], nano-cilindros [Eustis 2006] o nano-pirámides [Zheng 2019] entre otros [Hao 2004, Taylor 2017]), que presentan en general una respuesta óptica más compleja que permite la presencia de distintos modos plasmónicos y cierto margen de sintonizabilidad de la respuesta plasmónica. Sin embargo, la técnica de fabricación de NPs utilizada durante los experimentos de la tesis no permite el control de la geometría de las mismas, por lo que nos centramos en un mecanismo físico alternativo para extender la respuesta de las nanoestructuras plasmónicas que se explica a continuación.

4.2 Acoplo plasmónico entre NPS metálicas

El confinamiento de la luz generado por una NP metálica en regiones nanométricas adyacentes puede ser intensificado cuando dos o más NPs se encuentran suficientemente cercanas entre sí. Por otra parte, la presencia de varias NPs modificará las condiciones de resonancia plasmónica respecto al caso de una partícula aislada y se originarán modos plasmónicos colectivos [Maier 2007, Yraola 2015].

4.2.1 Dímeros

Un caso sencillo de acoplo de modos plasmónicos entre NPs es el de dímeros formados por dos NPs separadas una distancia de pocos nanómetros entre sí. La **Fig. 4.3a** muestra, a modo de ejemplo, la simulación del campo cercano en las vecindades de un dímero de nanoesferas de Au de 60 nm de diámetro inmersas en agua, bajo excitación de luz linealmente polarizada a lo largo del eje del dímero. En la imagen se

aprecia la presencia de zonas de fuerte intensificación, identificadas como *hot-spots*, en la región entre NPs. Estos *hot-spots* corresponden a modos plasmónicos procedentes del acoplo de las oscilaciones de carga de ambas NPs. En particular, la intensificación generada es mucho más intensa que la suma de la respuesta que se obtendría a partir de ambas NPs por separado.

El gran potencial de los modos plasmónicos acoplados ha dado lugar a múltiples trabajos que estudian estos sistemas. En este contexto, la **Fig. 4.3b** muestra los resultados de las simulaciones realizadas por Yousif et al. sobre la dependencia de la respuesta óptica de dímeros de NPs de Au con la distancia de separación entre NPs [Yousif 2012]. Como puede observarse, tanto la magnitud como la posición espectral y la anchura de línea de la LSPR de NPs acopladas depende fuertemente de este parámetro.

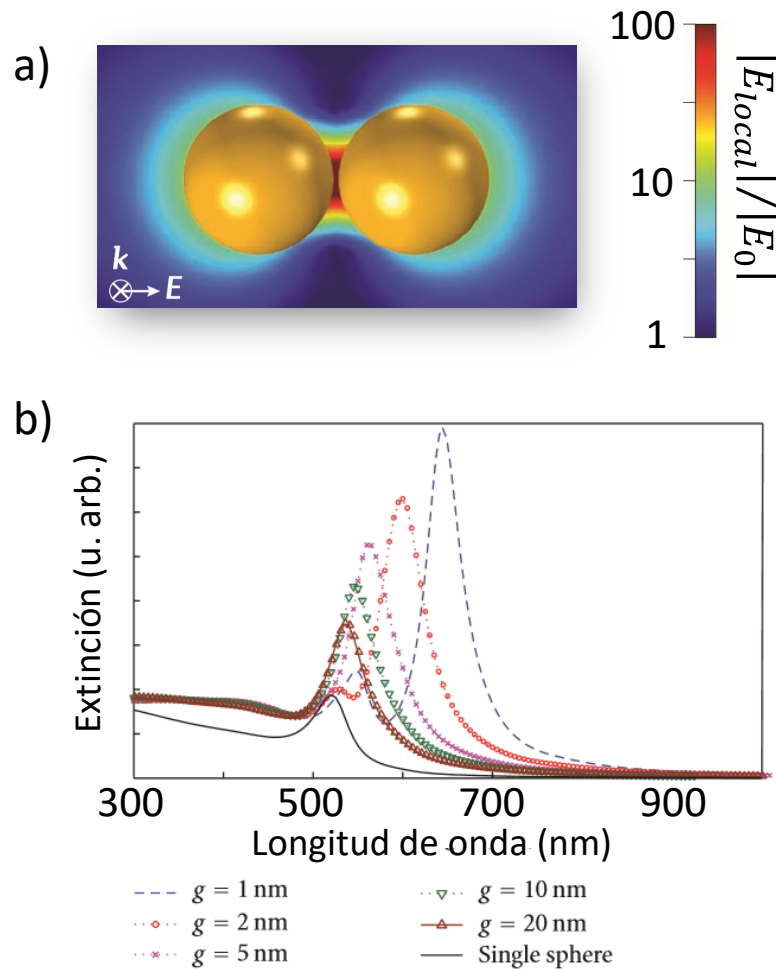


Fig. 4.3 a) Simulación de la intensificación de campo E provocada por la incidencia de luz sobre un dímero formado por dos nanoesferas sumergidas en agua y separadas 2 nm entre sí. La onda utilizada es de 645 nm y se encuentra polarizada según el eje del dímero. Figura adaptada de [Ding 2016]. b) Efecto de la separación entre NPs en la respuesta óptica de un dímero de NPs de Au de 40 nm de radio. Figura adaptada de [Yousif 2012].

En relación a esta tesis, el acoplo de modos plasmónicos entre NPs adyacentes permite extender la longitud de onda de la LSPR de una NP hacia longitudes de onda más largas en la región del VIS e IR cercano, donde se localizan las transiciones de absorción y emisión de los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} de interés en este trabajo. En la siguiente subsección se explica cómo mediante la incorporación de múltiples NPs adyacentes entre sí, formando cadenas de NPs, la LSPR puede ampliarse hasta solapar con dichas transiciones.

4.2.2 Cadenas de NPs

Al aumentar el número de NPs adyacentes entre sí podemos obtener cadenas lineales compuestas por tres o más NPs metálicas. En estos casos, la nanoestructura resultante se puede describir como un arreglo lineal de dipolos interactuantes en la nanoescala. Utilizando esta aproximación, la fuerza restauradora que actúa sobre los electrones de conducción de cada NP puede verse modificada. Específicamente, la respuesta de una cadena de NPs bajo luz linealmente polarizada depende fuertemente de la orientación de la misma con respecto al campo E de la radiación. En concreto, la excitación de una cadena de NPs mediante luz linealmente polarizada según su eje, dará lugar a *modos plasmónicos longitudinales* cuya posicional espectral se desplazará hacia longitudes de onda mayores, con respecto al modo plasmónico de una NP aislada. Por otra parte, el uso de luz linealmente polarizada perpendicular al eje de la cadena, excitará los *modos plasmónicos transversales* que presentan, en general, interacciones más débiles y de más corto alcance que los modos longitudinales. Por lo tanto, la mayoría de los estudios realizados a lo largo de esta tesis se centra en analizar la respuesta generada por los modos plasmónicos longitudinales de cadenas de NPs metálicas.

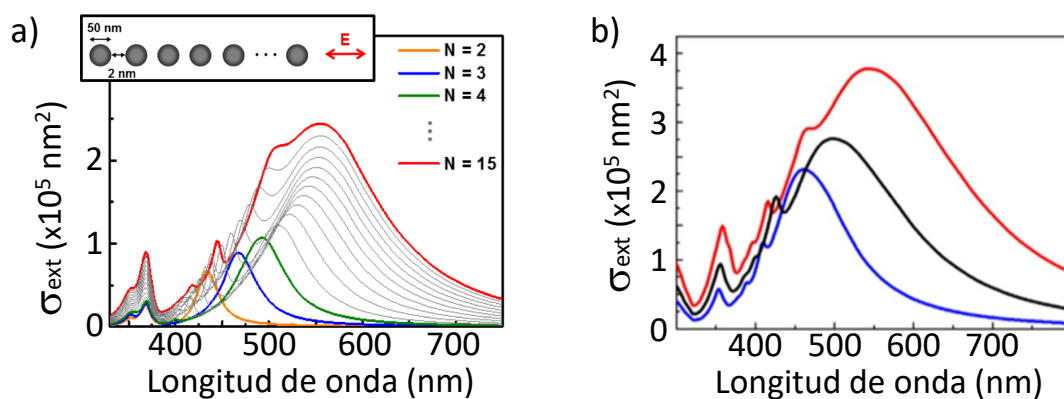


Fig. 4.4 a) Sección eficaz de extinción calculada para cadenas lineales de N NPs de Ag ($2 \leq N \leq 15$) de 50 nm de diámetro separadas 2 nm entre sí, bajo excitación con luz linealmente polarizada según el eje de la cadena. Figura adaptada de [Yraola 2015]. b) Sección eficaz de extinción calculada para cadenas lineales de 15 NPs de Ag con separación de 2 nm entre partículas, bajo excitación con luz linealmente polarizada según el eje de la cadena. El tamaño de las NPs corresponde a 50 nm de diámetro (azul), 70 nm de diámetro (rojo) y cadena que contiene 6 NPs de 70 nm de diámetro y 9 NPs de 50 nm de diámetro (negro). Figura adaptada de [Yraola 2016].

Yraola et al. realizaron simulaciones de la respuesta de los modos plasmónicos longitudinales de cadenas de NPs de Ag de 50 nm de diámetro y 2 nm de separación entre NPs, atendiendo al número de NPs que conforman la cadena [Yraola 2015]. Los estudios concluyen que un aumento del número de NPs produce una respuesta plasmónica más ancha e intensa cuyo máximo se desplaza hacia longitudes de onda más largas (**Fig. 4.4a**). Asimismo, en la figura se observa una saturación espectral en la respuesta óptica de estas nanoestructuras cuando las cadenas están formadas por un número de NPs de alrededor de 15. Como consecuencia, las largas cadenas milimétricas formadas durante los experimentos de esta tesis pueden analizarse mediante dicha respuesta espectral.

Trabajos adicionales se centraron en estudiar efectos de dispersión en el tamaño de las NPs que forman las cadenas [Yraola 2016]. Estos estudios son de interés en el contexto de esta tesis, ya que dada la naturaleza espontánea del crecimiento de NPs mediante litografía ferroeléctrica, las cadenas fabricadas experimentalmente presentan cierta dispersión en la separación y el tamaño de las NPs. La distribución de tamaños ha sido reportada en [Yraola 2016]. En la **Fig. 4.4b** se muestran las secciones eficaces de extinción de cadenas formadas por 15 NPs de Ag de diferentes tamaños con una separación entre NPs de 2 nm. La curva negra corresponde a la respuesta plasmónica de una cadena que presenta dispersión en el tamaño de las NPs que la componen. En particular, este espectro de extinción corresponde a una cadena que contiene 9 NPs de 50 nm de diámetro y 6 NPs de 70 nm de diámetro. A modo de referencia, se exponen también en azul y rojo los espectros de extinción de cadenas de 15 NPs de Ag sin dispersión en tamaño, con un diámetro fijo de NP de 50 nm y 70 nm respectivamente. Los resultados previos han mostrado que la respuesta óptica de cadenas formadas por NPs de distintos tamaños es equivalente a la que se obtendría para una cadena de NPs de tamaño fijo promedio [Yraola 2016].

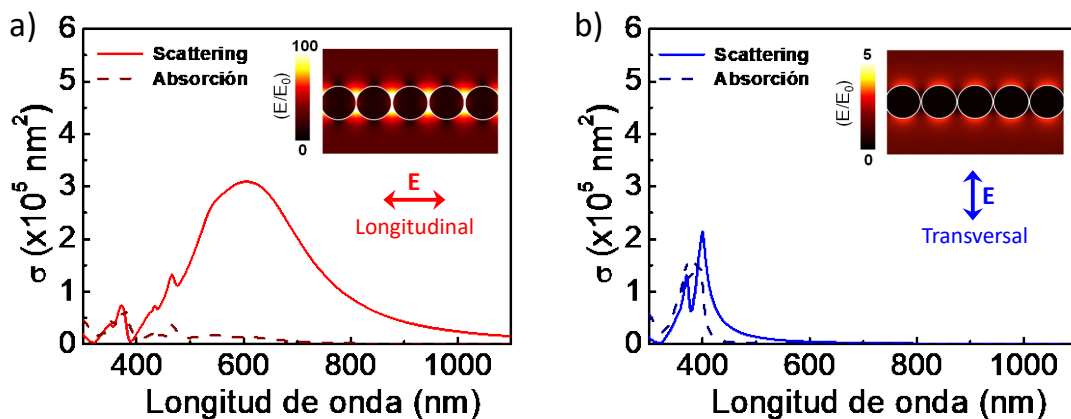


Fig. 4.5 Secciones eficaces de absorción (línea punteada) y scattering (línea continua) calculadas para una cadena de 15 NPs de Ag de 50 nm de diámetro separadas 2 nm entre sí, bajo excitación con luz linealmente polarizada a) paralela y b) perpendicularmente al eje de la cadena. Los recuadros indican la distribución de campo E en el régimen de campo cercano para una longitud de onda de 808 nm en ambos casos. [Hernández-Pinilla 2018].

La **Fig. 4.5** compara las secciones eficaces de absorción y de scattering de los modos plasmónicos longitudinales (**Fig. 4.5a**) y transversales (**Fig. 4.5b**) de la cadena de NPs en el régimen de *campo lejano*. Como se puede observar, en el caso del modo plasmónico longitudinal, el acoplamiento de la respuesta óptica de las NPs que conforman la cadena da lugar a una amplia respuesta espectral que se extiende hasta la región del NIR. Por el contrario, la respuesta óptica del modo plasmónico transversal es en general más débil y de más corto alcance que la de los modos longitudinales, de acuerdo con lo expuesto a lo largo de este capítulo. Es importante destacar el notable carácter radiativo del modo plasmónico longitudinal de las cadenas de NPs de Ag en el que las pérdidas por absorción son despreciables a longitudes de onda $\lambda > 400 \text{ nm}$. Este dato es de especial importancia para los experimentos de ganancia óptica en la nanoescala realizados a lo largo de esta tesis doctoral, ya que la ausencia de pérdidas facilita notablemente el proceso de oscilación láser.

Los recuadros de la **Fig. 4.5a** y en la **Fig. 4.5b** muestran la distribución espacial del campo E en regiones adyacentes a la cadena de NPs (régimen de *campo cercano*) para una onda plana de $\lambda = 808 \text{ nm}$ con polarización paralela y perpendicular al eje de la cadena, respectivamente. Como se puede observar, la polarización de la luz incidente juega un papel determinante en la respuesta óptica de estas nanoestructuras plasmónicas, dando lugar a la aparición de intensos *hot-spots* originados por la excitación de los modos plasmónicos longitudinales colectivos de la cadena. Estos *hot-spots* son el origen de la intensificación de los fenómenos estudiados durante esta tesis.

4.3 Interacción entre LSPRs e iones TR^{3+}

La siguiente sección describe la interacción de las LSPR de las cadenas de NPs de Ag con los iones TR^{3+} presentes en los sistemas estudiados. Esta interacción dará lugar a fenómenos de intensificación plasmónica basados en la intensificación de la emisión y/o la excitación de los emisores TR^{3+} acoplados a las nanoestructuras metálicas. Bajo condición resonante, es posible intensificar tanto fenómenos de fotoluminiscencia [Yraola 2013, Sánchez-García 2017] como emisiones generadas por procesos de conversión de frecuencias [Lehr 2015, Hernández-Pinilla 2017, Gómez-Tornero 2017]. A continuación, se resumen los fundamentos teóricos que explican la amplificación plasmónica de los fenómenos ópticos procedentes de los iones TR^{3+} .

4.3.1 Acoplo plasmónico con la radiación de excitación y emisión de iones TR^{3+}

Los iones TR^{3+} se pueden considerar como emisores básicos que presentarán transiciones con un momento dipolar \mathbf{p}_0 y una eficiencia cuántica determinada η_0 . En ausencia de cualquier tipo de nanoestructura plasmónica y bajo la influencia de un campo incidente \mathbf{E}_0 , el ritmo de emisión vendrá dado por [Derom 2013]:

$$\pi_0 = |\mathbf{p}_0(\lambda_{ex}) \cdot \mathbf{E}_0(\lambda_{ex})|^2 \eta_0(\lambda_{em}) \quad (4.4)$$

Esta expresión es una combinación del ritmo de excitación dado por el término $|\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}_0|^2$ y el de desexcitación, que se puede describir mediante la eficiencia cuántica del emisor η_0 según la expresión:

$$\eta_0(\lambda_{em}) = \gamma_{rad} / (\gamma_{rad} + \gamma_{nrad}) \quad (4.5)$$

donde γ_{rad} y γ_{nrad} representan, respectivamente, la vida media radiativa y no radiativa a la longitud de onda de emisión.

La presencia de nanoestructuras plasmónicas en las cercanías de un emisor puede alterar tanto su ritmo de excitación como el de emisión. Por una parte, el ritmo de excitación de un emisor cerca de una nanoestructura plasmónica se verá afectado por el confinamiento del campo \mathbf{E} a la longitud de onda de la excitación, $\mathbf{E}(\lambda_{ex})$. Por otra parte, la respuesta de la nanoestructura plasmónica puede afectar a la densidad local de estados y, por tanto, a la eficiencia cuántica del emisor [Akselrod 2014]. Atendiendo a estos fenómenos, la intensificación de una transición de carácter dipolar eléctrico se puede expresar de manera genérica según:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{|\mathbf{p}(\lambda_{ex}) \cdot \mathbf{E}(\lambda_{ex})|^2}{|\mathbf{p}_0(\lambda_{ex}) \cdot \mathbf{E}_0(\lambda_{ex})|^2} \frac{\eta(\lambda_{em})}{\eta_0(\lambda_{em})} \quad (4.6)$$

donde π (π_0) es el ritmo de emisión del emisor en presencia (ausencia) de las nanoestructuras metálicas y η (η_0) es la eficiencia cuántica en presencia (ausencia) de dichas nanoestructuras.

En particular, los iones TR^{3+} objeto de estudio presentan una eficiencia cuántica elevada y una reducida sección eficaz de absorción debida, en general, al carácter dipolar forzado de las transiciones electrónicas. Por lo tanto, la intensificación plasmónica de las emisiones radiativas en este tipo de iones procederá principalmente de una mejora del ritmo de excitación [Derom 2013, Hernández-Pinilla 2017, Sánchez-García 2017].

Dada su importancia en el contexto de este trabajo, en la siguiente sección se profundizará en los efectos de intensificación plasmónica de la fotoluminiscencia generada por procesos de conversión de frecuencias entre iones TR^{3+} .

4.3.2 Intensificación plasmónica en sistemas de conversión de frecuencias entre iones TR^{3+}

Aunque históricamente las emisiones procedentes de fenómenos de conversión de frecuencias entre iones TR^{3+} han facilitado el desarrollo de un amplio rango de aplicaciones, la eficiencia de conversión de estos procesos aún limita el uso de este tipo de emisiones no lineales para nuevas aplicaciones. Por esta razón, en los últimos años, la investigación en torno a los fenómenos de conversión de frecuencia entre este tipo de iones ópticamente activos se ha centrado principalmente en incrementar la eficiencia del proceso de conversión. En este contexto, estudios teóricos recientes muestran como la intensificación de estas emisiones presenta una dependencia en forma de potencia a la cuarta con el campo E local $(|E_{loc}|/|E_o|)^4$, en contraste con la dependencia cuadrática de la luminiscencia convencional $(|E_{loc}|/|E_o|)^2$ [Esteban 2011, Park 2015]. Esto ha dado lugar a múltiples trabajos centrados en la intensificación plasmónica de este tipo de luminiscencia debido a la capacidad que presentan las nanoestructuras metálicas de amplificar el campo E en sus cercanías. En particular, estos trabajos se han realizado utilizando diferentes estrategias tales como el uso de NPs *core-shell* [Hua 2010], guías de onda [Verhagen 2007], arreglos de pilares o huecos [Verhagen 2009, Zhang 2012, Luu 2014], prismas o cilindros [Kannan 2013], o estructuras metálicas periódicas entre otras [Lu 2014, Hernández-Pinilla 2017, Ramírez 2019]. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de trabajos reportados, aún existe cierta confusión respecto al mecanismo de intensificación plasmónica en cada caso. Por otra parte, los factores de intensificación plasmónica de luminiscencia generada por ETU, o *upconversion* (UC), reportados en la literatura varían ampliamente entre uno y varios órdenes de magnitud. Estas diferencias entre sistemas atienden a distintas razones, entre las que se encuentran la geometría de las nanoestructuras o la dependencia del proceso de UC con la potencia de excitación, que pueden dar lugar a notables variaciones en los factores de intensificación en un mismo sistema según las condiciones experimentales de cada trabajo [Park 2015, Liu 2018].

El factor de intensificación final de las emisiones UC vendrá dada por la contribución de tres tipos de intensificación diferentes: absorción (F_{abs}), emisión (F_{em}) y transferencia de energía (F_{ET}). Adicionalmente, debido a la dependencia del proceso de conversión de frecuencia con la potencia de excitación, se distinguen dos regímenes denominados límite de excitación débil y límite de excitación intensa.

En el régimen de excitación débil, la intensificación plasmónica total del sistema vendrá dada por la expresión [Park 2015]:

$$F_{débil} = \frac{F_{ET} F_{abs}^n}{F_{em}^2} \quad (4.7)$$

donde F_{ET} representa el factor de intensificación procedente de la mejora de los ritmos de transferencia de energía del sistema, y F_{abs} y F_{em} se refieren a los factores de intensificación del ritmo de absorción del ion donador y del ritmo de decaimiento del ion aceptor, respectivamente. La potencia n se refiere al número de fotones involucrados en el proceso de conversión de frecuencias. En esta tesis se han estudiado los efectos plasmónicos en emisiones UC en el sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:LiNbO}_3$, que involucran la absorción de dos fotones NIR y la emisión de un fotón de mayor energía en el sistema. Por lo tanto, en el contexto de esta tesis, $n = 2$. Trabajos recientes muestran cómo la intensificación del ritmo de desexcitación sólo tendrá un impacto significativo en materiales con reducida eficiencia cuántica [Park 15]. Esto indica que en el sistema $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:LiNbO}_3$, el factor de intensificación por el acoplo plasmónico con la emisión (F_{em}) no será, en principio, significativo. Como consecuencia, en el sistema estudiado durante la tesis, el factor de intensificación total de la luminiscencia UC vendrá dominado principalmente por la contribución cuadrática del ritmo de absorción de la radiación de excitación. Esta dependencia proviene de la naturaleza no lineal del proceso de UC y constituye el mecanismo de mayor potencial para obtener altos factores de intensificación en este tipo de emisiones.

Por el contrario, al aumentar la potencia de excitación (límite de excitación intensa), el proceso de transferencia de energía domina frente a los procesos de decaimiento del sistema [Lu 2014]. Consecuentemente, se produce la saturación del estado excitado de los iones aceptores (Er^{3+}) y la contribución dominante a la intensificación final de las emisiones UC provendrá entonces de la mejora plasmónica del ritmo de absorción según la expresión [Park 2015]:

$$F_{intensa} \approx F_{abs} \quad (4.8)$$

Como conclusión, generalmente es más sencillo obtener grandes factores de intensificación plasmónica en el régimen de excitación débil. Por esta razón, la intensificación plasmónica podría tener un impacto mayor en aplicaciones en las que la potencia de excitación es típicamente baja, como en conversión de energía solar o en bioimagen [Park 2015]. Asimismo, debido a la dependencia no lineal del proceso de conversión de frecuencia con la potencia de excitación, es deseable solapar, al menos, la longitud de onda de absorción del ion donador con la LSPR de las nanoestructuras plasmónicas para maximizar la intensificación de las emisiones UC.

4.4 Láseres plasmónicos con emisión en la nanoescala

La combinación de nanoestructuras plasmónicas con medios de ganancia óptica permite la obtención de dispositivos nanoláser cuyos modos se encuentran confinados en regiones nanométricas. Esta reducción del volumen modal producida por el confinamiento del campo electromagnético en las cercanías de nanoestructuras plasmónicas puede provocar una drástica mejora de las principales características láser como son la potencia umbral, la eficiencia, la direccionalidad o la anchura de línea láser. Por esta razón, los nanoláseres son sistemas muy prometedores en nuevos campos de aplicación como los circuitos ópticos [Ma 2012, Ma 2019], la bioimagen e imagen de alta resolución [Galanzha 2017, Cho 2016, Liu 2017] o la sensórica [Ma 2014, Wang 2016, Wang 2017].

El origen de los nanoláseres comienza en 2003 con el trabajo de Bergman y Stockman quienes propusieron por primera vez la posibilidad de amplificar luz mediante su acoplo con ondas de densidad de carga mediante plasmones superficiales (SPASER, del inglés *Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation*). Estos producen generación de luz coherente directamente en la nanoescala [Bergman 2003] y permiten focalizar la energía óptica de una forma eficiente y compacta más allá del límite impuesto por la difracción de la luz. Sin embargo, debido a las notables pérdidas producidas por las oscilaciones electrónicas de las nanoestructuras metálicas, es necesario asociar dichas nanoestructuras con medios de ganancia óptica. De esta forma, es posible compensar las pérdidas mencionadas y obtener amplificación óptica y acción láser en la nanoescala, dando lugar a dispositivos conocidos como nanoláseres plasmónicos. Así, las primeras demostraciones experimentales de este tipo de láseres tuvieron lugar en el año 2009, cuando tres grupos de investigación reportaron sistemas nanoláser plasmónicos en tres configuraciones distintas basadas en la asociación de diferentes nanoestructuras metálicas con medios de ganancia de semiconductor y de colorante orgánico.

En primer lugar, Hill et al. desarrollaron una heteroestructura en forma de pilar alargado compuesta por un medio de ganancia semiconductor rodeado por una capa de Si_3N_4 y recubierto por una capa metálica (Ag) [Hill 2009]. Este tipo de heteroestructura metal-aislante-metal actúa como una guía de onda para plasmones superficiales, que solapan con las transiciones del medio de ganancia semiconductor. En concreto, las capas metálicas situadas en los extremos de esta heteroestructura actúan como un resonador Fabry-Pérot y permiten confinar la radiación electromagnética en regiones nanométricas a lo largo de una dimensión.

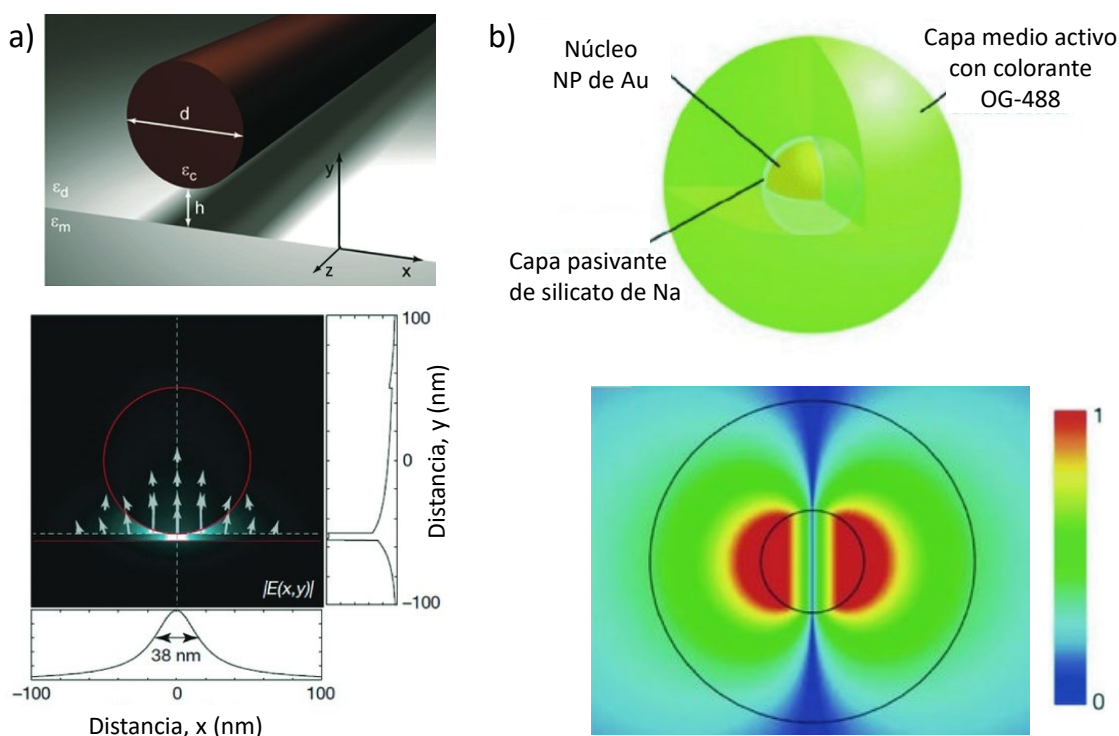


Fig. 4.6 Representación esquemática del sistema nanoláser con confinamiento por debajo del límite de difracción (arriba) y simulaciones del modo láser (abajo) obtenidos en los trabajos de a) Oulton et al. [Oulton 2009] y b) Noginov et al. [Noginov 2009]. Figura adaptada de [Ma 2013].

En segundo lugar, Oulton et al. reportaron el primer nanoláser plasmónico de nanohilo semiconductor [Oulton 2009]. Este dispositivo láser consiste en un nanohilo de CdS depositado sobre una capa muy delgada de un material aislante (MgF_2) de escasos nanómetros de espesor que actúa como espaciador, situada sobre una lámina metálica tal como se muestra en la **Fig. 4.6a**. El confinamiento de la radiación electromagnética, en forma de SPPs, tiene lugar en la delgada capa de MgF_2 situada entre el sustrato metálico y el nanohilo de CdS. En este sistema, el nanohilo ejerce de medio de ganancia y sus dos extremos actúan como un resonador Fabry-Pérot. En este caso, el acoplamiento entre los modos plasmónicos originados por las oscilaciones colectivas de la lámina metálica y los modos fotónicos de propagación dan lugar a la aparición de modos de carácter híbrido plasmónico-fotónico en regiones nanométricas localizadas en la región constituida por el espaciador de MgF_2 (**Fig. 4.6a, abajo**).

Por último, Noginov et al. desarrollaron el primer nanoláser basado en plasmones superficiales localizados [Noginov 2009]. Este dispositivo, de 44 nm de diámetro, consiste en una NP de Au encapsulada por una capa de sílice dopada con moléculas de colorante OG-488, que actúa como medio activo (**Fig. 4.6b, arriba**). A su vez, la gran mayoría de la luz generada se encuentra confinada tridimensionalmente en la frontera Au-Sílice (**Fig. 4.6b, abajo**). Bajo un intenso bombeo, la ganancia del medio activo supera las pérdidas y se produce acción láser en la nanoescala.

Desde las demostraciones anteriores, los nanoláseres plasmónicos basados en medios de ganancia de semiconductor son los que más se han investigado, dando lugar a nuevos dispositivos basados en diferentes arquitecturas tales como los mencionados nanoláseres de nanohilo [Oulton 2009, Lu 2012, Ho 2015, Liu 2018], los nanoláseres coaxiales [Khajavikhan 2012, Hayenga 2016], o los láseres de nanodisco [Kwon 2010] entre otros [Gwo 2016, Ning 2019, Ma 2019]. Por otra parte, entre los nanoláseres de colorantes orgánicos destacan los basados en NPs metálicas [Noginov 2009, Meng 2013, Galanzha 2017], en agregados periódicos de NPs [Yang 2015, Wang 2018] y en súper redes plasmónicas [Wang 2017].

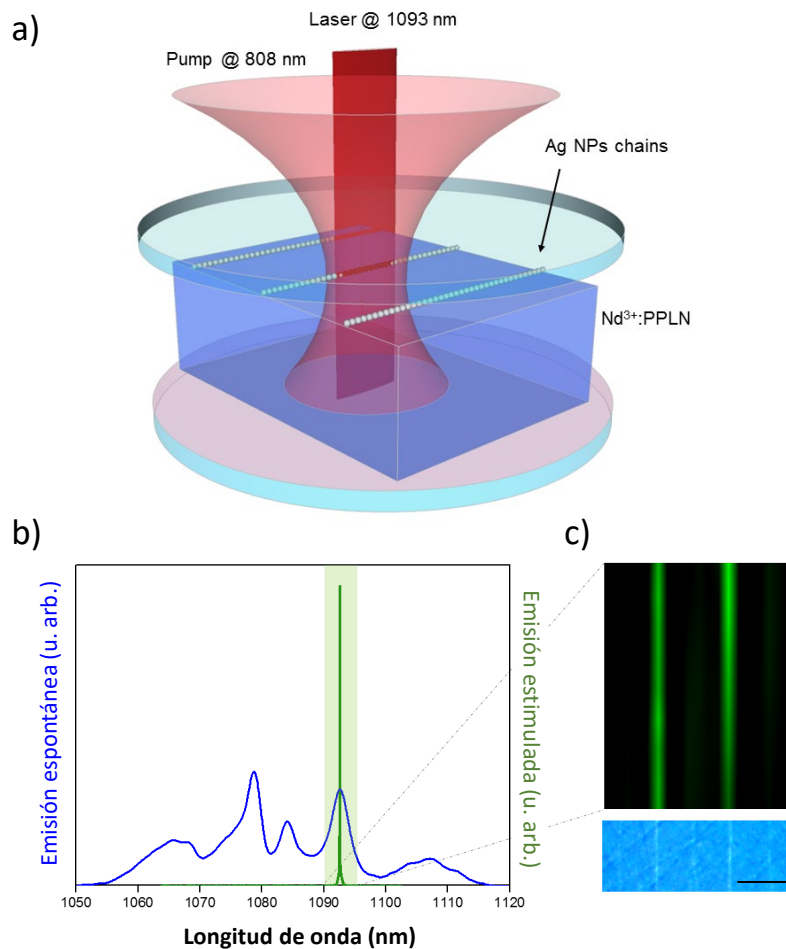


Fig. 4.7 a) Representación esquemática del nanoláser de estado sólido desarrollado por Molina et al. [Molina 2016]. b) Espectros de emisión espontánea (azul) y estimulada (verde) correspondientes a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. c) Arriba: mapa espacial de la intensidad láser obtenida mediante microscopía confocal de un área macroscópica que contiene cinco cadenas de NPs de Ag. Abajo: Imagen óptica del mismo área macroscópica analizada. La barra negra corresponde a $5\ \mu\text{m}$. La acción láser se genera en las inmediaciones de las cadenas de NPs de Ag.

Hasta el año 2016 solo se habían desarrollado nanoláseres plasmónicos de semiconductor y de colorantes orgánicos. Sin embargo, en ese mismo año, un nuevo tipo de nanoláser basado en un medio de ganancia de estado sólido fue reportado por primera vez por Molina et al. [Molina 2016]. Este novedoso nanoláser consistía en un cristal de LiNbO_3 dopado con iones de Nd^{3+} como medio activo sobre el que se depositaron cadenas de NPs de Ag que permitían el confinamiento de la radiación electromagnética en regiones nanométricas. La realimentación del sistema láser, producida mediante una cavidad Fabry-Pérot en la que se sitúa el medio activo, dio lugar a la generación de emisión láser en la nanoescala (**Fig. 4.7**). El rendimiento de este nanoláser supuso una gran mejora en características como el umbral o la eficiencia láser respecto a lo obtenido para el láser volumétrico convencional basado en el mismo medio de ganancia [Molina 2016].

La **Fig. 4.8** muestra las simulaciones correspondientes a las distribuciones de ganancia de este tipo de láseres. En particular, estas simulaciones se realizaron para un nanoláser de estado sólido basado en un medio de ganancia de $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ sobre el que se han depositado cadenas de NPs de Ag, con emisión a $\lambda = 1080 \text{ nm}$. La **Fig. 4.8a** muestra la distribución espacial de la ganancia óptica en el medio activo compuesta por un patrón difractivo originado por la excitación del modo plasmónico longitudinal de la cadena de NPs de Ag y modulado por un patrón de franjas periódicas correspondiente al modo fotónico de la cavidad Fabry-Pérot. Como consecuencia, la distribución espacial de ganancia óptica se encuentra altamente localizada en regiones próximas a la cadena de NPs de Ag. En este contexto, la **Fig. 4.8b** muestra la contribución aislada de la cadena de NPs en la que se aprecia el alto grado de confinamiento de la radiación electromagnética mencionado. Como se puede apreciar, estas simulaciones revelan el carácter híbrido plasmónico-fotónico de este tipo de nanoláser, producido por la excitación de los modos plasmónicos longitudinales de la cadena de NPs de Ag y la realimentación impuesta por los espejos que conforman la cavidad láser.

Gran parte del trabajo de la tesis está centrado en el desarrollo de nanoláseres de estado sólido de este tipo, con rendimiento mejorado y nuevas funcionalidades con respecto al reportado por Molina et al. [Molina 2016]. En particular, uno de los experimentos de ganancia óptica realizados durante la tesis utiliza como medio activo un cristal no lineal de $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ sobre el que se han depositado cadenas de NPs de Ag. Además, se usó una configuración geométrica alternativa, “*corte y*”, que permite el acceso a las transiciones de carácter π del Nd^{3+} , las cuales presentan la mayor sección eficaz de emisión estimulada del sistema. Gracias a la ganancia extra proporcionada por estas transiciones, al carácter no lineal del LiNbO_3 y al confinamiento de la radiación electromagnética en las cercanías de las cadenas de NPs, se observaron emisiones adicionales generadas a partir de procesos de conversión de frecuencias en la nanoescala. De esta forma, se desarrolló el primer nanoláser capaz de operar en la nanoescala en distintos rangos espectrales (VIS-NIR) de forma simultánea [Hernández-Pinilla 2018]. Hasta el momento, este tipo de emisión multilínea sólo se había conseguido a partir de la combinación de varios nanoláseres con emisiones a distintas

longitudes de onda, a costa de una reducción de la compacidad y la reproducibilidad de estos dispositivos [Ma 2012, Lu 2014B]. Posteriormente, se reportó el desarrollo de un nuevo nanoláser de estado sólido basado en un cristal no lineal de $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ (RTP) que también presenta operación multilínea simultánea en la nanoescala en distintos rangos espectrales [Sánchez-García 2019].

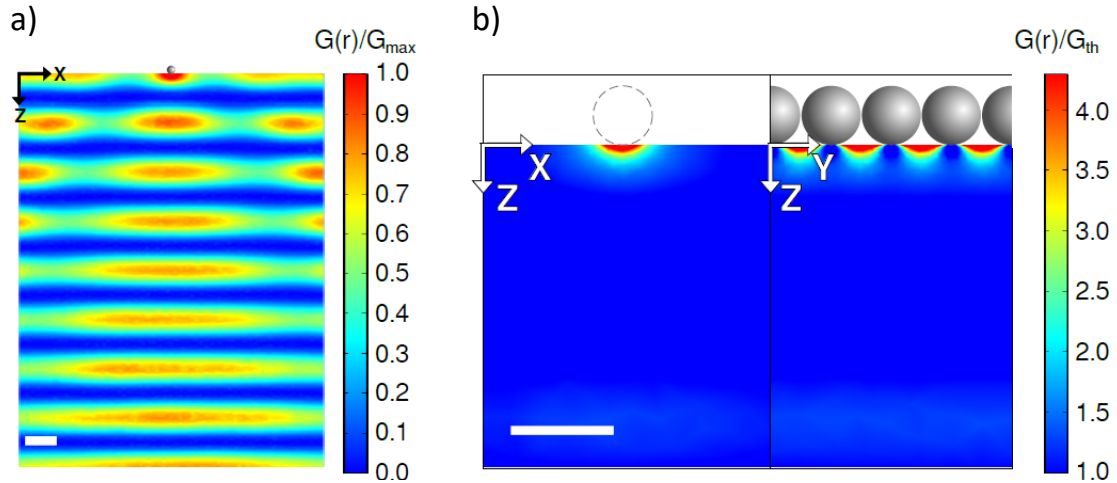


Fig. 4.8 a) Distribución espacial de la ganancia óptica en un nanoláser de estado sólido basado en la asociación de cadenas de NPs de Ag con un medio de ganancia de $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. G_{\max} y $G(r)$ representan la ganancia láser máxima obtenida para este sistema y la distribución de ganancia láser, respectivamente. b) Contribución de la cadena de NPs de Ag a la distribución espacial de ganancia óptica. G_{th} representa la ganancia óptica umbral a la que el sistema láser volumétrico presentará acción láser. El tamaño de la barra de escala corresponde a 100 nm en ambos paneles.

Otro de los experimentos de ganancia óptica realizados durante la tesis demuestra cómo las nanoestructuras plasmónicas pueden ser utilizadas para reducir la anchura de línea de un dispositivo láser. Para ello se utilizó un nanoláser basado en un cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ sobre el que se depositaron cadenas de NPs de Ag. Gracias a una mejora en el ritmo de bombeo originada por la intensificación plasmónica de las cadenas de Ag, dicho nanoláser presenta una anchura de línea inferior (hasta en un 35%) a la obtenida para el mismo láser en configuración convencional volumétrica [Hernández-Pinilla 2019]. De hecho, este dispositivo cuenta con la anchura de línea más estrecha reportada en un sistema nanoláser (véase Tabla 4.1). Adicionalmente, el nanoláser desarrollado es capaz de operar a temperatura ambiente a una longitud de onda situada en la segunda ventana de mínimas pérdidas de telecomunicaciones permitiendo su uso en potenciales aplicaciones en este campo.

A continuación, se presenta una tabla que recoge las principales características de distintos dispositivos nanoláser basados en medios de ganancia de semiconductor, de colorante orgánico y de estado sólido. Nótese como los nanoláseres desarrollados a lo largo de esta tesis destacan por su alta monocromaticidad y por su capacidad para operar simultáneamente a frecuencias correspondientes a distintos rangos espectrales.

Tabla 4.1 Principales características de nanoláseres plasmónicos reportados

Medio de ganancia	Parámetros láser			Bibliografía
	P_{umbral}	FWHM	$\lambda_{\text{emisión}}$	
Colorante orgánico <i>OG-488</i>	-	$\sim 70 \text{ cm}^{-1}$	530 nm	Noginov 2009
Semiconductor <i>CdS</i>	$\sim 100 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 100 \text{ cm}^{-1}$	490 nm	Oulton 2009
Semiconductor <i>InGaAs</i>	$\sim 20 \text{ kW/cm}^2$	$\sim 2 \text{ cm}^{-1}$	1500 nm	Hill 2009
Semiconductor <i>CdS</i>	$\sim 7 \text{ GW/cm}^2$	$\sim 40 \text{ cm}^{-1}$	500 nm	Ma 2012
Semiconductor <i>InGaN</i>	$\sim 100 \text{ W/cm}^2$	$\sim 180 \text{ cm}^{-1}$	468 - 642 nm	Lu 2014
Colorante orgánico <i>IR-140</i>	$\sim 800 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 20 \text{ cm}^{-1}$	850 – 900 nm	Yang 2015
Cristal corte z $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$	$\sim 3 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$	1093 nm	Molina 2016
Colorante orgánico <i>Uranina</i>	$\sim 3 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 30 \text{ cm}^{-1}$	529 nm	Galanzha 2017
Colorante orgánico <i>DCM</i>	$\sim 5 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 6 \text{ cm}^{-1}$	630 nm	Zhu 2017
Cristal corte y $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$	$\sim 1 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$	474 – 478 nm / 542 nm / 1085 nm	Hernández-Pinilla 2018
Cristal $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$	$\sim 2 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$	526 nm / 532 nm / 537 nm / 1052 nm / 1075 nm	Sánchez-García 2019
Cristal corte z $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$	$\sim 1 \text{ MW/cm}^2$	$\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$	1385 nm	Hernández-Pinilla 2019

4.5 REFERENCIAS

[Akselrod 2014] G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, M. H. Mikkelsen, “*Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas*”, *Nat. Photonics* **8**, 835 (2014).

[Benz 2016] F. Benz, M. K. Schmidt, A. Dreismann, R. Chikkaraddy, Y. Zhang, A. Demetriadou, C. Carnegie, H. Ohadi, B. de Nijs, R. Esteban, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, “*Single-molecule optomechanics in picocavities*”, *Science* **354**, 726 (2016).

[Bergman 2003] D. Bergman, M. Stockman, “*Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems*”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027402 (2003).

[Cho 2016] S. Cho, M. Humar, N. Martino, S. H. Yun, “*Laser particle stimulated emission microscopy*”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 193902 (2016).

[Coronado 2011] E. A. Coronado, E. Encina, F. Stefani, “*Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale*”, *Nanoscale* **3**, 4042 (2011).

[Derom 2013] S. Derom, A. Berthelot, A. Pillonnet, O. Benamara, A. M. Jurduc, C. Girard, G. Colas des Francs, “*Metal enhanced fluorescence in rare earth doped plasmonic core–shell nanoparticles*”, *Nanotechnology* **24**, 495704 (2013).

[Ding 2016] S. Y. Ding, J. Yi, J. F. Li, B. Ren, D. Y. Wu, R. Panneerselvam, Z. Q. Tian, “*Nanostructure-based plasmon-enhanced raman spectroscopy for surface analysis of materials*”, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16021 (2016).

[Esteban 2009] R. Esteban, M. Laroche, J.-J. Greffet, “*Influence of metallic nanoparticles on upconversion processes*”, *J. Appl. Phys.* **105**, 033107 (2009).

[Eustis 2006] S. Eustis, M. A. El-Sayed, “*Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes*”, *Chem. Rev. Soc.* **35**, 209 (2006).

[Galanzha 2017] E. I. Galanzha, R. Weingold, D. A. Nedosekin, M. Sarimollaoglu, J. Nolan, W. Harrington, A. S. Kuchyanov, R. G. Parkhomenko, F. Watanabe, Z. Nima, A. S. Biris, A. I. Plekhanov, M. I. Stockman, V. P. Zharov, “*Spaser as a biological probe*”, *Nat. Commun.* **8**, 15528 (2017).

[García 2011] M. A. Garcia, “Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011).

[Gómez-Tornero 2017] A. Gómez-Tornero, C. Tserkezis, L. Mateos, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “2D arrays of hexagonal plasmonic necklaces for enhanced second harmonic generation”, *Adv. Mater.* **29**, 1605267 (2017).

[Gwo 2016] S. Gwo, C. K. Shih, “Semiconductor plasmonic nanolasers: current status and perspectives”, *Rep. Prog. Phys.* **79**, 086501 (2016).

[Hao 2004] E. Hao, G. C. Schatz, “Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers”, *J. Chem. Phys.* **120**, 357 (2004).

[Hayenga 2016] W. E. Hayenga, H. García-Gracia, H. Hodaei, C. Reimer, R. Morandotti, P. LiKamWa, M. Khajavikhan, “Second-order coherence properties of metallic nanolasers”, *Optica* **3**, 1187 (2016).

[Hernández-Pinilla 2017] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, J. L. Plaza, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped LiNbO_3 crystal”, *Opt. Mater.* **63**, 173 (2017).

[Hernández-Pinilla 2018] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, C. de las Heras, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “Multiline operation from a single plasmon-assisted laser”, *ACS Photonics* **5**, 406 (2018).

[Hernández-Pinilla 2019] D. Hernández-Pinilla, J. Cuerda, P. Molina, M. O. Ramírez, L. E. Bausá, “Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser”, *ACS Photonics* **6**, 2327 (2019).

[Hill 2009] M. T. Hill, M. Marell, E. S. P. Leong, B. Smalbrugge, Y. C. Zhu, M. H. Sun, P. J. van Veldhoven, E. J. Geluk, F. Karouta, Y. S. Oei, R. Nötzel, C. Z. Ning, M. K. Smit, “Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides”, *Opt. Express* **17**, 11107 (2019).

[Ho 2015] J. F. Ho, J. Tatebayashi, S. Sargent, C. F. Fong, S. Iwamoto, Y. Arakawa, “Low-threshold near-infrared GaAs–AlGaAs core–shell nanowire plasmon laser”, *ACS Photonics* **2**, 165 (2015).

[Hua 2010] Z. Hua, Y. Li, I. A. Ivanov, Y. Qu, Y. Huang, X. Duan, “Plasmonic modulation of the upconversion fluorescence in $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm}$ hexaplate nanocrystals using gold nanoparticles or nanoshells”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **49**, 2865 (2010).

- [Jang 2016] Y. H. Jang, Y. J. Jang, S. Kim, L. N. Quan, K. Chung, D. H. Kim, “*Plasmonic solar cells: from rational design to mechanism overview*”, *Chem. Rev.* **116**, 14982 (2016).
- [Johnson 1972] P. B. Johnson, R. W. Christy, “*Optical constants of the noble metals*”, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [Kannan 2013] P. Kannan, F. Abdul Rahim, R. Chen, X. Teng, L. Huang, H. Sun, D-H. Kim, “*Au nanorod decoration on NaYF₄:Yb/Tm nanoparticles for enhanced emission and wavelength-dependent biomolecular sensing*”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 3508 (2013).
- [Liu 2017] X. Liu, C. Kuang, X. Hao, C. Pang, P. Xu, H. Li, Y. Liu, C. Yu, Y. Xu, D. Nan, W. Shen, Y. Fang, L. He, X. Liu, Q. Yang, “*Fluorescent nanowire ring illumination for wide-field far-field subdiffraction imaging*”, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 076101 (2017).
- [Khajavikhan 2012] M. Khajavikhan, A. Simic, M. Katz, J. H. Lee, B. Slutsky, A. Mizrahi, V. Lomakin, Y. Fainman, “*Thresholdless nanoscale coaxial lasers*”, *Nature* **482**, 204 (2012).
- [Kim 2019] M. Kim, J-H. Lee, J-M. Nam, “*Plasmonic photothermal nanoparticles for biomedical applications*”, *Adv. Sci.* **6**, 1900471 (2019).
- [Kwon 2010] S-H. Kwon, J-H. Kang, C. Seassal, S-K. Kim, P. Regreny, Y-H. Lee, C. M. Lieber, H-G. Park, “*Subwavelength plasmonic lasing from a semiconductor nanodisk with silver nanopan cavity*”, *Nano Lett.* **10**, 3679 (2010).
- [Lee 2006] K-S. Lee, M. A. El-Sayed, “*Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition*”, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19220 (2006).
- [Lehr 2015] D. Lehr, J. Reinhold, I. Thiele, H. Hartung, K. Dietrich, C. Menzel, T. Pertsch, E.-B. Kley, A. Tunnermann, “*Enhancing second harmonic generation in gold nanoring resonators filled with Lithium Niobate*”, *Nano Lett.* **15**, 1025 (2015).
- [Liu 2015] X. Liu, D. Li, X. Sun, Z. Li, H. Song, H. Jiang, Y. Chen, “*Tunable dipole surface plasmon resonances of silver nanoparticles by cladding dielectric layers*”, *Sci. Rep.* **5**, 12555 (2015).
- [Liu 2018] J. Liu, H. He, D. Xiao, S. Yin, W. Ji, S. Jiang, D. Luo, B. Wang, Y. Liu, “*Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications*”, *Materials* **11**, 1833 (2018).

- [Liu 2018B] S. Liu, B. Sheng, X. Wang, D. Dong, P. Wang, Z. Chen, T. Wang, X. Rong, D. Li, L. Yang, S. Liu, M. Li, J. Zhang, W. Ge, K. Shi, Y. Tong, B. Shen, “*Molecular beam epitaxy of single-crystalline aluminum film for low threshold ultraviolet plasmonic nanolasers*”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 231904 (2018).
- [Liz-Marzán 2006] L. M. Liz-Marzán, “*Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles*”, *Langmuir* **22**, 32 (2006).
- [Lozano 2013] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R-K. Rodríguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren, J. Gómez Rivas, “*Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources*”, *Light Sci. Appl.* **2**, e66 (2013).
- [Lu 2012] Y-J. Lu¹, J. Kim, H-Y. Chen, C. Wu, N. Dabidian, C. E. Sanders, C-Y. Wang, M-Y. Lu, B-H. Li, X. Qiu, W-H. Chang, L-J. Chen, G. Shvets, C-K. Shih, S. Gwo, “*Plasmonic nanolaser using epitaxially grown silver film*”, *Science* **337**, 450 (2012).
- [Lu 2014] D. Lu, S. K. Cho, S. Ahn, L. Brun, C. J. Summers, W. Park, “*Plasmon enhancement mechanism for the upconversion processes in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanoparticles: Maxwell versus Förster*”, *ACS Nano* **8**, 7780 (2014).
- [Lu 2014] Y. J. Lu, C. Y. Wang, J. Kim, H. Y. Chen, M. Y. Lu, Y. C. Chen, W. H. Chang, L. J. Chen, M. I. Stockman, C. K. Shih, S. Gwo, “*All-color plasmonic nanolasers with ultralow thresholds, autotuning mechanism for single-mode lasing*”, *Nano Lett.* **14**, 4381 (2014).
- [Luu 2014] Q. Luu, A. Hor, J. Fisher, R. B. Anderson, S. Liu, T-S. Luk, H. P. Paudel, M. F. Baroughi, P. S. May, S. Smith, “*Two-color surface plasmon polariton enhanced upconversion in NaYF₄:Yb:Tm nanoparticles on Au nanopillar arrays*”, *J. Phys. Chem. C* **118**, 3251 (2014).
- [Ma 2012] R-M. Ma, X. Yin, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, “*Multiplexed and electrically modulated plasmon laser circuit*”, *Nano Lett.* **12**, 5396 (2012).
- [Ma 2013] R-M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, “*Plasmon lasers: coherent light source at molecular scales*”, *Laser Photonics Rev.* **7**, 1 (2013).
- [Ma 2014] R-M. Ma, S. Ota, Y. Li, S. Yang, X. Zhang, “*Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity*”, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 600 (2014).
- [Ma 2019] R-M. Ma, R. F. Oulton, “*Applications of nanolasers*”, *Nat. Nanotechnol.* **14**, 12 (2019).
- [Maier 2007] S. Maier, “*Plasmonics: Fundamentals and Applications*”, Springer US (2007).

- [Meng 2013] X. Meng, A. V. Kildishev, K. Fujita, K. Tanaka, V. M. Shalaev, “Wavelength-tunable spasing in the visible”, *Nano Lett.* **13**, 4106 (2013).
- [Molina 2016] P. Molina, E. Yraola, M. O Ramírez, C. Tserkezis, J. L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, “Plasmon-assisted Nd^{3+} -based solid-state nanolaser”, *Nano Lett.* **16**, 895 (2016).
- [Ning 2019] C-Z. Ning, “Semiconductor nanolasers and the size-energy-efficiency challenge: a review”, *Adv. Photonics* **1**, 014002 (2019).
- [Noginov 2009] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, “Demonstration of a spaser-based nanolaser”, *Nature* **460**, 1110 (2009).
- [Novotny 2011] L. Novotny, N. Van Hulst, “Antennas for light”, *Nat. Photonics* **5**, 83 (2011).
- [Okamoto 2004] K. Okamoto, O. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer, “Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum Wells”, *Nat. Mater.* **3**, 601 (2004).
- [Oulton 2009] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, “Plasmon lasers at deep subwavelength scale”, *Nature* **461**, 629 (2009).
- [Park 2015] W. Park, D. Lu, S. Ahn, “Plasmon enhancement of luminescence upconversion”, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2940 (2015).
- [Ramírez 2019] M. O Ramírez, P. Molina, A. Gómez-Tornero, D. Hernández-Pinilla, L. Sánchez-García, S. Carretero-Palacios, L. E. Bausá, “Hybrid plasmonic-ferroelectric architectures for lasing and SHG processes at the nanoscale”, *Adv. Mater.* e1901428 (2019)
- [Rycenga 2011] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, “Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications”, *Chem. Rev.* **111**, 3669 (2011).
- [Sánchez-García 2014] L. Sánchez-García, M. O Ramírez, P. Molina, F. Gallego-Gómez, L. Mateos, E. Yraola, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, C. de las Heras, L. E. Bausá, “Blue SHG enhancement by silver nanocubes photochemically prepared on a RbTiOPO_4 ferroelectric crystal”, *Adv. Mater.* **26**, 6447 (2014).

[Sánchez-García 2016] L. Sánchez-García, C. Tserkezis, M. O Ramírez, P. Molina, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, J. Aizpurua, L. E. Bausá, “*Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures*”, *Opt. Express* **24**, 8491 (2016).

[Sánchez-García 2017] L. Sánchez-García, M. O Ramírez, C. Tserkezis, R. Solé, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, L. E. Bausá, “*Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals*”, *Nanoscale* **9**, 16166 (2017).

[Sánchez-García 2019] L. Sánchez-García, M. O Ramírez, R. M. Solé, J. J. Carvajal, F. Díaz, L. E. Bausá, “*Plasmon-induced dual-wavelength operation in a Yb³⁺ laser*”, *Light Sci. Appl.* **8**, 14 (2019).

[Sönnichsen 2002] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Von Plessen, J. Feldmann, “*Plasmon resonances in large noble-metal clusters*”, *New J. Phys.* **4**, 93 (2002).

[Stiles 2008] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. van Duyne, “*Surface-enhanced raman spectroscopy*”, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1**, 601 (2008).

[Stockman 2018] M. I. Stockman, K. Kneipp, S. I. Bozhevolnyi, S. Saha, A. Dutta, et al. “*Roadmap on plasmonics*”, *J. Opt.* **20**, 043001 (2018).

[Taylor 2017] A. B. Taylor, P. Zijlstra, “*Single-Molecule Plasmon Sensing: Current Status and Future Prospects*”, *ACS Sens.* **2**, 1103 (2018).

[Tong 2014] L. Tong, H. Wei, S. Zhang, H. Xu, “*Recent Advances in Plasmonic Sensors*”, *Sensors* **14**, 7959 (2014).

[Verhagen 2007] E. Verhagen, L. Kuipers, A. Polman, “*Enhanced nonlinear optical effects with a tapered plasmonic waveguide*”, *Nano Lett.* **7**, 334 (2007).

[Verhagen 2009] E. Verhagen, L. Kuipers, A. Polman, “*Field enhancement in metallic subwavelength aperture arrays probed by erbium upconversion luminescence*”, *Opt. Express* **17**, 14586 (2009).

[Wang 2016] X.-Y. Wang, Y.-L. Wang, S. Wang, B. Li, X.-W. Zhang, L. Dai “*Lasing enhanced surface plasmon resonance sensing*”, *Nanophotonics* **5**, 52 (2016).

[Wang 2017B] S. Wang, B. Li, X.-Y. Wang, H.-Z. Chen, Y.-L. Wang, X.-W. Zhang, L. Dai, R.-M. Ma, “*High-yield plasmonic nanolasers with superior stability for sensing in aqueous solution*”, *ACS Photonics* **4**, 1355 (2017).

- [Wang 2018] D. Wang, M. R. Bourgeois, W-K. Lee, R. Li, D. Trivedi, M. P. Knudson, W. Wang, G. C. Schatz, T. W. Odom, “*Stretchable nanolasing from hybrid quadupole plasmons*”, *Nano Lett.* **18**, 4549 (2018).
- [Yang 2015] A. Yang, T.B. Hoang, M. Dridi, C. Deeb, M. H. Mikkelsen, G. C. Schatz, T. W. Odom, “*Real-time tunable lasing from plasmonic nanocavity arrays*”, *Nat. Commun.* **6**, 6939 (2015).
- [Yousif 2012] B. B. Yousif, A. S. Samra, “*Modeling of optical nanoantennas*”, *Phys. Res. Int.* **2012**, 321075 (2012).
- [Yraola 2013] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O Ramírez, L. E. Bausá, “*Spontaneous emission and nonlinear response enhancement by silver nanoparticles in a Nd³⁺-doped periodically poled LiNbO₃ laser crystal*”, *Adv. Mater.* **25**, 910 (2013).
- [Yraola 2015] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M. O Ramírez, J. L. Plaza, J. Aizpurua, L. E. Bausá, “*Controlling solid state gain media by deposition of silver nanoparticles: from thermally- quenched to plasmon enhanced Nd³⁺ luminescence*”, *Opt. Express* **23**, 15670 (2015).
- [Yraola 2016] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M. O Ramírez, J. Aizpurua, L. E. Bausá, “*Polarization-selective enhancement of Nd³⁺ photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles*”, *J. Lumin.* **169**, 569 (2016).
- [Zhang 2012] W. Zhang, F. Ding, S. Y. Chou, “*Large enhancement of upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystal by 3D plasmonic nano-antennas*”, *Adv. Mater.* **24**, OP236 (2012).
- [Zheng 2019] P. Zheng, S. Kasani, N. Wu, “*Converting plasmonic light scattering to confined light absorption and creating plexcitons by coupling a gold nano-pyramid array onto a silica–gold film*”, *Nanoscale Horiz.* **4**, 516 (2019).
- [Zhu 2017] W. Q. Zhu, T. Xu, H. Z. Wang, C. Zhang, P. B. Deotare, A. Agrawal, H. J. Lezec, “*Surface plasmon polariton laser based on a metallic trench Fabry-Perot resonator*”, *Sci. Adv.* **3**, e1700909 (2017).

Capítulo 5

Materiales y métodos experimentales

Los estudios realizados a lo largo de la tesis se han llevado a cabo utilizando plataformas híbridas plasmónico-ferroeléctricas formadas por la combinación de nanoestructuras metálicas de Ag y cristales de LiNbO_3 dopados con iones TR^{3+} que mostraban patrones de dominios ferroeléctricos alternos. En este capítulo se describen los materiales y las técnicas experimentales empleadas para la fabricación y caracterización de dichos sistemas. En primer lugar, se resume brevemente la técnica de crecimiento de los cristales de $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$, las técnicas utilizadas para determinar la concentración de dopantes y la caracterización los dominios ferroeléctricos presentes en los diferentes cristales. A continuación, se explica el proceso de fabricación de nanoestructuras metálicas sobre la superficie de los cristales, así como las técnicas usadas para la caracterización morfológica y óptica de las mismas. Por último, se exponen los diferentes montajes experimentales que se han usado en los experimentos.

5.1 Preparación y caracterización de cristales ferroeléctricos ópticamente activos

5.1.1 Preparación de muestras

En los experimentos que se han llevado a cabo durante la tesis se han utilizado cristales ferroeléctricos de LiNbO_3 que fueron crecidos en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid por el Dr. José Luis Plaza.

Los cristales se crecieron mediante la técnica de crecimiento de Czochralski usando como eje de rotación (crecimiento) el eje x del cristal en lugar del eje ferroeléctrico habitualmente utilizado. Además, durante el crecimiento se desplazó el eje de rotación del cristal con respecto al eje de simetría del campo de temperaturas proporcionado por el horno en el que se producía el crecimiento del cristal (**Fig. 5.1**).

Este desajuste provoca fluctuaciones periódicas de la temperatura, del ritmo de crecimiento y de las concentraciones de los átomos que conforman el cristal durante el crecimiento [Ming 1982], lo que permite la obtención de cristales con dominios ferroeléctricos periódicos de polaridad alterna. Adicionalmente, es posible controlar esta periodicidad mediante los parámetros del crecimiento (velocidad de rotación y tiro, gradiente de temperatura, etc...) [Bermúdez 1999].

En particular, los cristales utilizados en este trabajo presentan una composición del fundido inicial congruente, consistente en un 48.6 %mol de Li_2O y un 51.4 %mol de Nb_2O_5 . La incorporación de dopantes se llevó a cabo añadiendo óxidos con concentraciones variables de Yb_2O_3 , Er_2O_3 y Nd_2O_3 según el dopante deseado en cada cristal. Adicionalmente, para el crecimiento de ciertos cristales se añadió un 5 %mol de Mg_2O al fundido inicial. La incorporación de iones Mg^{2+} a la red de estos cristales permite mitigar el inherente daño fotorrefractivo del LiNbO_3 , de especial interés en experimentos de ganancia láser.

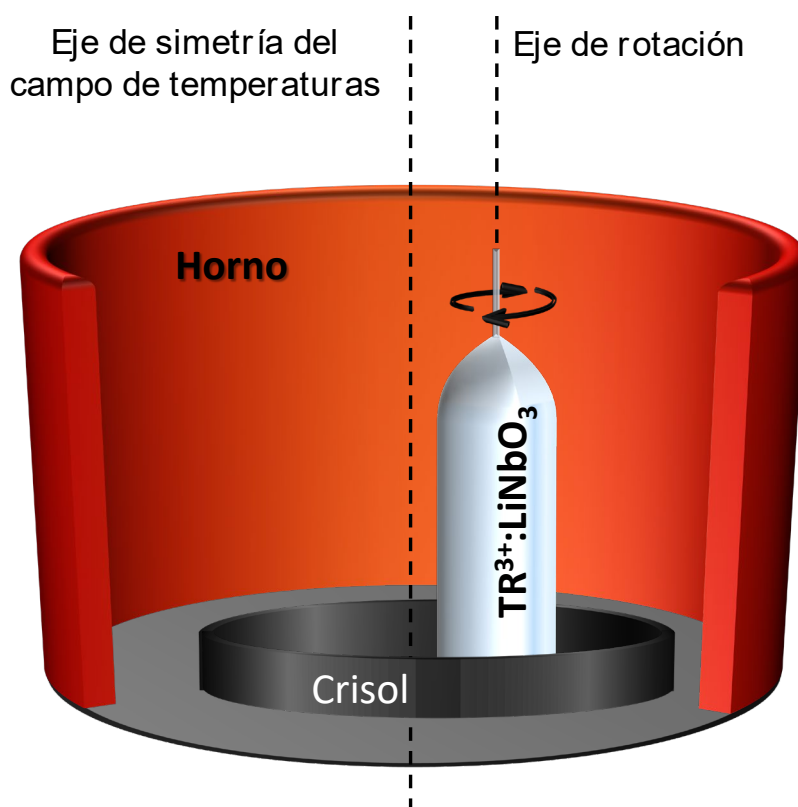


Fig. 5.1 Esquema de la técnica de crecimiento de cristales Czochralski modificada. El eje de tiro del cristal coincide con el eje de rotación. El crecimiento del cristal se llevó a cabo a largo del eje x del cristal.

De esta forma, a partir de la incorporación de distintos dopantes en el crisol, se obtuvieron cristales de $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

Tras el crecimiento de los cristales, se llevó a cabo un proceso de desbaste, corte y pulido (hasta calidad óptica) para obtener muestras consistentes en láminas de dimensiones aproximadas $1 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ (grosor x anchura x longitud).

Tal como se ha mencionado anteriormente, a lo largo de la tesis se han utilizado cristales $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. La concentración nominal de dopantes de los cristales indica el porcentaje inicial de estos iones que se introducen en el crisol para llevar a cabo el crecimiento de los cristales de LiNbO_3 . Sin embargo, la cantidad de átomos dopantes que se introduce finalmente en la red del cristal puede sufrir notables variaciones respecto a la concentración nominal utilizada. Por ello, se llevó a cabo un análisis mediante Fluorescencia de Rayos X por reflexión total (TXRF), que permite conocer la concentración exacta de las muestras analizadas. Las medidas de TXRF se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid mediante un espectrómetro TXRF *Rich & Seifert EXTRA-II*.

Tabla 5.1 Muestras utilizadas en los experimentos

Cristal	Dopantes	
	Ion dopante	Concentración en el cristal
LiNbO_3 (corte z)	Yb^{3+}	1.30 at %
	Er^{3+}	0.03 at %
LiNbO_3 (corte y)	Nd^{3+}	0.37 at %
	Mg^{2+}	5% **
LiNbO_3 (corte z)	Nd^{3+}	0.10 at %

** Concentración nominal

5.1.2 Caracterización óptica: Microscopía Nomarski

A continuación, se llevó a cabo la caracterización óptica de las muestras con el fin de observar la calidad de los dominios periódicos de polarización alterna creados durante el crecimiento del cristal. Para ello se empleó la técnica de microscopía de contraste interferencial diferencial (DIC), también denominada microscopía Nomarski, que permite realzar el contraste de las imágenes ópticas tomadas por el microscopio. Estas imágenes se obtuvieron mediante un microscopio Olympus BX51 en configuración de reflexión provisto de los elementos necesarios para obtener imágenes de alto contraste. La **Fig. 5.2** muestra un diagrama de los principales componentes del microscopio.

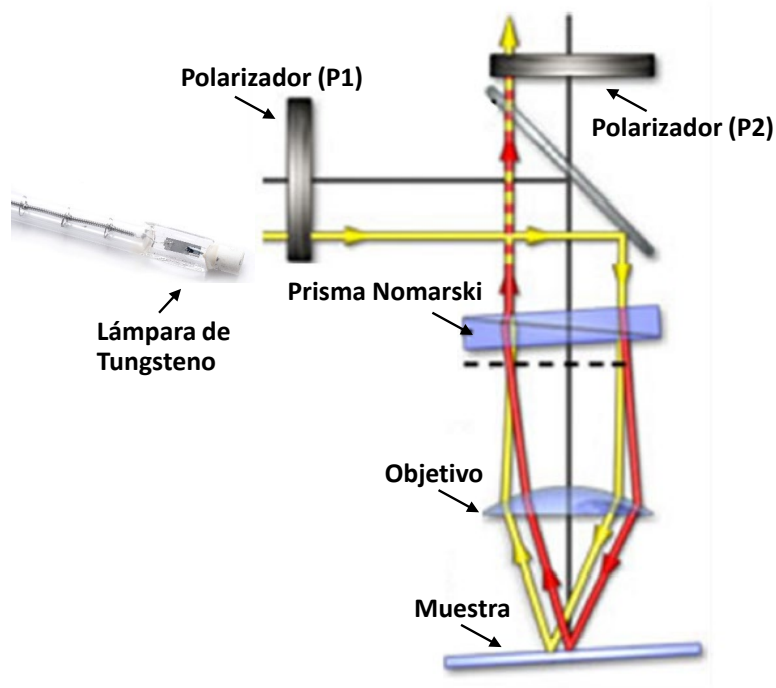


Fig. 5.2 Representación esquemática de la técnica de microscopía de contraste interferencial (DIC) o microscopía Nomarski. Los elementos identificados como P1 y P2 se refieren a polarizadores lineales situados en la entrada y la salida del microscopio respectivamente. Las líneas de colores indican el recorrido de la luz en el interior del microscopio.

En primer lugar, la iluminación inhomogénea generada por una lámpara de tungsteno atraviesa un primer polarizador lineal (P1) e incide en un prisma Nomarski. Este tipo de prisma consiste en dos cuñas de un material birrefringente, en este caso cuarzo, idénticas en forma. La birrefringencia del cuarzo permite que la luz polarizada que incide sobre el prisma se divida en dos haces de exactamente la misma amplitud pero con polarizaciones ortogonales que seguirán los ejes ordinario y extraordinario fijados por el cuarzo. A continuación, ambos haces son dirigidos mediante un objetivo de microscopio sobre la muestra. Debido a la diferencia de índice de refracción inducido por los distintos ejes ópticos del cuarzo que conforma el prisma Nomarski, se generará una variación en el camino óptico provocando la incidencia de cada haz en puntos diferentes de la muestra. Esto permite aumentar el contraste de las imágenes en zonas de la muestra de diferente topografía. Durante el camino de vuelta, al incidir por segunda vez en el prisma Nomarski, los haces reflejados volverán a ser recombinados en un único haz formado por la interferencia de los mismos y modulado por el ligero desfase presente entre ambos. Este haz es dirigido al segundo polarizador lineal (P2), que impide la transmisión de la luz de fondo que no ha sufrido interferencia alguna. De este modo, en la imagen tomada por el microscopio se realzan las diferencias topográficas presentes en la muestra, así como las variaciones en el índice de refracción.

A diferencia de las habituales técnicas de ataque químico, esta técnica permite la visualización, de forma no destructiva, de las fronteras entre los dominios ferroeléctricos adyacentes, así como la determinación de la calidad del pulido de la superficie. Este es un importante parámetro experimental para la correcta caracterización óptica y láser de la muestra, siendo además determinante en el proceso de foto-deposición de NPs de Ag mediante la técnica de litografía ferroeléctrica.

5.2 Preparación y caracterización de nanoestructuras plasmónicas

Los cristales ferroeléctricos de $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ preparados en este trabajo servirán como base de la plataforma híbrida plasmónico-ferroeléctrica con la que se llevarán a cabo los experimentos. El siguiente paso consiste en ensamblar nanoestructuras plasmónicas en la superficie de dichos cristales. Tal como se menciona en el capítulo 4, la plata es el material plasmónico seleccionado como segundo componente de las plataformas híbridas en los experimentos debido a las menores pérdidas óhmicas que presenta en comparación con otros metales [García 2011] y a su respuesta óptica en el rango espectral de interés en el contexto de este trabajo.

El ensamblaje de las nanoestructuras metálicas en la superficie de un cristal ferroeléctrico se llevó a cabo mediante un proceso foto-químico denominado litografía ferroeléctrica [Kalinin 2004]. Como se detalla a continuación, en dicho proceso es posible utilizar las estructuras de dominios ferroeléctricos alternos previamente obtenidas como plantillas para obtener NPs de Ag de forma selectiva sobre las paredes de dominio.

5.2.1 Litografía ferroeléctrica

La litografía ferroeléctrica es una técnica sencilla y de bajo coste de foto-reducción química que aprovecha la presencia de distribuciones de cargas superficiales de distinto signo presentes en los cristales ferroeléctricos para utilizarlas como plantillas para la fabricación de nanoestructuras de forma selectiva. Esta densidad de carga superficial se mantiene en un estado energéticamente estable de forma espontánea gracias a la presencia de un apantallamiento de carga externo y/o interno específico para cada cristal ferroeléctrico [Fridkin 1980], que juega un importante papel a la hora de determinar los distintos tipos de nanoestructuras obtenidos. Los cristales utilizados durante la tesis presentan dominios ferroeléctricos de polaridad alterna que permiten la foto-deposición selectiva de nanoestructuras. La primera vez que se utilizó la influencia de cargas superficiales de polaridad alterna para llevar a cabo una foto-deposición selectiva de nanoestructuras metálicas sobre un cristal ferroeléctrico fue en 2001, cuando Giocondi y Rohrer demostraron la reducción fotoquímica de NPs de Ag

sobre la superficie de un cristal de BaTiO₃ [Giocondi 2001, Giocondi 2001B]. Desde entonces, se han publicado varios estudios que aprovechan la selectividad espacial proporcionada por los dominios ferroeléctricos para llevar a cabo la foto-deposición de especies no sólo metálicas [Kalinin 2004, Liu 2007, Sun 2011, Yraola 2013, Gómez-Tornero 2017], sino también orgánicas [Dunn 2004, Riefer 2012].

Experimentalmente, la formación de nanoestructuras metálicas mediante litografía ferroeléctrica se lleva a cabo a partir de la iluminación UV sobre la cara polar de un cristal ferroeléctrico sumergido en una disolución de AgNO₃ consistente en cationes metálicos Ag⁺ y aniones NO₃⁻. Es necesario que la energía de los fotones UV con los que se ilumina el cristal sea superior a la energía de “*bandgap*” del cristal. Esto permitirá generar fotoportadores (e⁻ y huecos) capaces de desplazarse en las cercanías de la superficie del cristal según la dirección dictada por el campo E local asociado a las cargas superficiales. Los fotoportadores electrónicos pueden originar la reducción de los cationes metálicos de la disolución cercanos a la superficie del cristal según la expresión:



Los estudios de Sun et al. analizan la distribución espacial de la foto-deposición de NPs en la superficie de cristales ferroeléctricos atendiendo al tipo de apantallamiento de carga mayoritario que estos presenten [Sun 2011], el cual está determinado principalmente por la concentración de defectos superficiales en el cristal.

En materiales como el LiNbO₃, la densidad de defectos intrínsecos superficiales es baja ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [Yang 2004], lo que se traduce en un campo E local débil. Esto provoca que el apantallamiento de las cargas superficiales sea mayoritariamente externo, producido a partir de la absorción superficial de moléculas cargadas [Kalinin 2001, Yang 2005]. En este caso, el mecanismo dominante que dicta la distribución espacial de la foto-deposición de NPs proviene de las inhomogeneidades en el campo E generadas en las fronteras de los dominios ferroeléctricos [Sun 2011]. En la **Fig. 5.3a** se muestra la variación espacial de la componente E_z del campo E (normal a la superficie polar del cristal) cerca de la superficie en un cristal de LiNbO₃. Como se observa, esta se caracteriza por la presencia de pronunciadas singularidades en las fronteras de dominios ferroeléctricos. Dado que la migración de los fotoportadores viene dominada por el campo E, el ritmo de formación de NPs es superior en dichas fronteras dando lugar al alineamiento de NPs como las que se utilizan a lo largo de la tesis **Fig. 5.3b**.

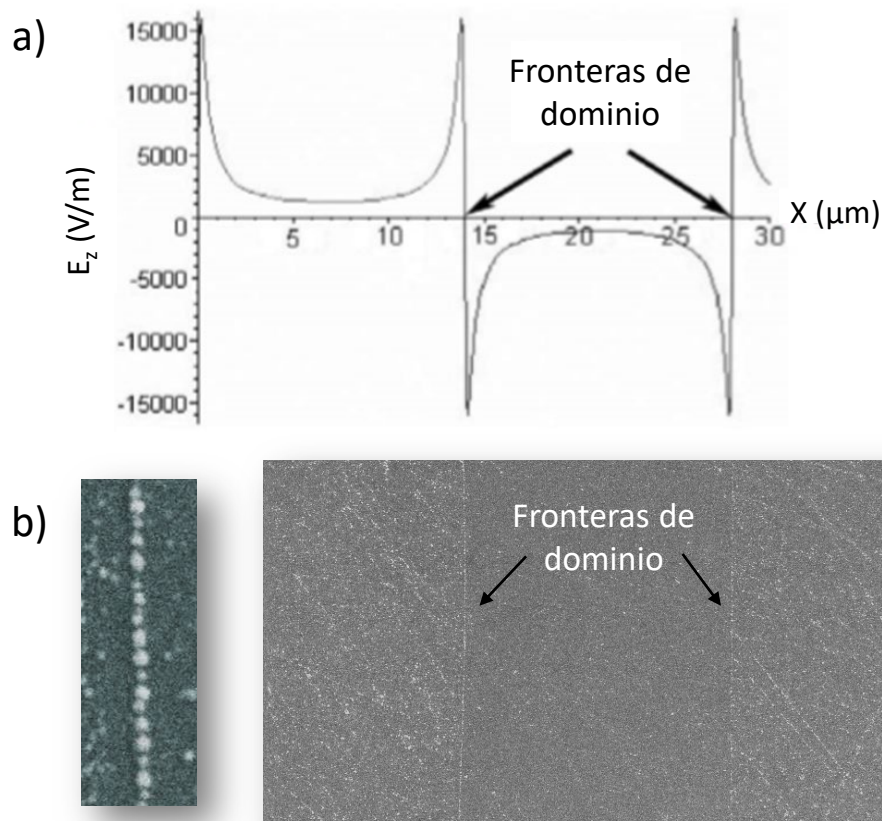


Fig. 5.3 a) Cálculo de la distribución espacial de la componente normal del campo eléctrico (E_z) en un cristal de LiNbO_3 a una distancia de 100 nm por debajo de la superficie. Las zonas marcadas con flechas representan las fronteras entre dominios ferroeléctricos. Adaptado del trabajo de Hanson et al. [Hanson 2006] b) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de NPs de Ag en LiNbO_3 obtenidas mediante litografía ferroeléctrica. La imagen de la izquierda corresponde al trabajo de [Yraola 2013].

De esta forma, la litografía ferroeléctrica es una técnica adecuada para la obtención de estructuras plasmónicas sobre cristales ferroeléctricos ópticamente activos. En nuestro caso las cadenas lineales de NP de Ag se han revelado como nanoestructuras de interés para obtener los diferentes resultados de esta tesis:

- Intensificación plasmónica de emisiones producidas mediante conversión de energía NIR-VIS en cristales $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.
- Acción láser en la nanoescala en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ en cristales con configuración geométrica “corte y”.
- Operación multilínea en la nanoescala mediante un único dispositivo láser.

- Extensión del rango espectral de acción láser en la nanoescala en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.
- Generación de radiación láser en la nanoescala a partir de múltiples longitudes de onda de bombeo.
- Incremento de la coherencia temporal en emisiones láser en la nanoescala en el sistema híbrido plasmónico ferroeléctrico $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

El proceso experimental utilizado para la formación de dichas cadenas de NPs de Ag depositadas en las fronteras de los dominios ferroeléctricos de cristales de $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ se esquematiza en la **Fig. 5.4**. Tras la limpieza de la superficie de las muestras en baños de ultrasonidos de acetona y metanol durante 15 min, se coloca la muestra en una placa Petri situada sobre una superficie calefactora y se sumerge en una disolución acuosa 0.01 M de AgNO_3 . Se calienta el sistema hasta los 65 °C. Posteriormente, la muestra se ilumina con la luz UV procedente de una lámpara de mercurio UVP, modelo 11SC-1, capaz de emitir con una potencia de $5400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ a una longitud de onda principal de 253.6 nm . La distancia de separación entre la lámpara y la superficie del cristal se fija en $d_{\text{UV}} = 8 \text{ cm}$ para mantener un flujo constante de fotones durante la totalidad del proceso de fotodeposición. Inmediatamente tras finalizar el periodo de iluminación UV, se enjuaga la muestra en agua ultra pura Milli-Q (Merck) y se seca con nitrógeno gas.

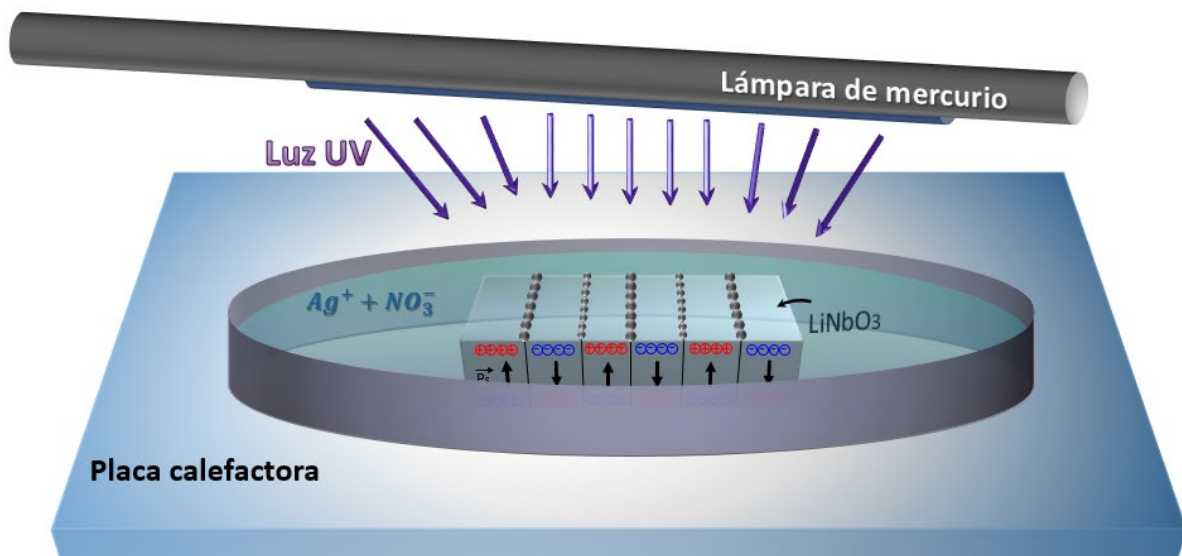


Fig. 5.4 Representación esquemática del proceso de litografía ferroeléctrica para la formación de las cadenas de NPs de Ag utilizado a largo de los experimentos de la tesis.

Existen aspectos adicionales a tener en cuenta para una correcta obtención de cadenas de Ag en las fronteras de los dominios del LiNbO₃. Por una parte, la contaminación de la disolución de AgNO₃ con otro tipo de iones podría reducir la eficiencia de la reducción de los cationes de Ag⁺ pudiendo dar lugar a la formación de cadenas incompletas de NPs con diferente respuesta plasmónica. Por otra parte, la introducción de iones Mg²⁺ en la estructura cristalina del LiNbO₃ produce un aumento de la fotoconductividad [Iyi 1995] que da lugar a cambios notables en el proceso de la fotodeposición de Ag.

5.2.2 Caracterización óptica: Microscopía de campo oscuro

Una vez finalizado el proceso de formación de NPs, se procedió a realizar la caracterización óptica de las nanoestructuras plasmónicas depositadas sobre las muestras de LiNbO₃. Una manera sencilla de visualizar las estructuras plasmónicas y su respuesta óptica consiste en utilizar la técnica de microscopía de campo oscuro (DFM, del inglés “*Dark Field Microscopy*”). El esquema del funcionamiento de un microscopio de campo oscuro se muestra en la **Fig. 5.5a**. Esta técnica aprovecha el *scattering* de la luz producida por las NPs de Ag, para producir una imagen óptica de alto contraste.

Para obtener este tipo de imágenes es necesario el uso de dos elementos ópticos: un condensador de campo oscuro y un objetivo de microscopio de menor apertura numérica que el condensador. En primer lugar, la luz incidente atraviesa el condensador de campo oscuro compuesto principalmente por una lente que permite enfocar la luz sobre la muestra, y una pieza opaca situada en el interior del condensador, tal como se muestra en la **Fig. 5.5a**. Esta pieza está colocada frente a la lente del condensador con el fin de bloquear parte de la luz incidente. En segundo lugar, se utiliza un objetivo de microscopio de apertura numérica menor que la del condensador para no captar luz directa. De esta forma, el objetivo de microscopio recogerá tan sólo la luz dispersada por los elementos presentes en la muestra (**Fig. 5.5a**), como es el caso de las cadenas de NPs de Ag (**Fig. 5.5b y Fig. 5.5c**).

En este caso, se dispuso de un condensador de campo oscuro de apertura numérica variable $NA_{condensador} = 0.8-0.95$ en un microscopio Olympus BX51 y se emplearon diferentes objetivos de microscopio para recoger la radiación dispersada por la muestra. En concreto, se utilizaron objetivos de microscopio modelo Olympus SLMPlan con valores de apertura numérica inferiores a los del condensador de campo oscuro.

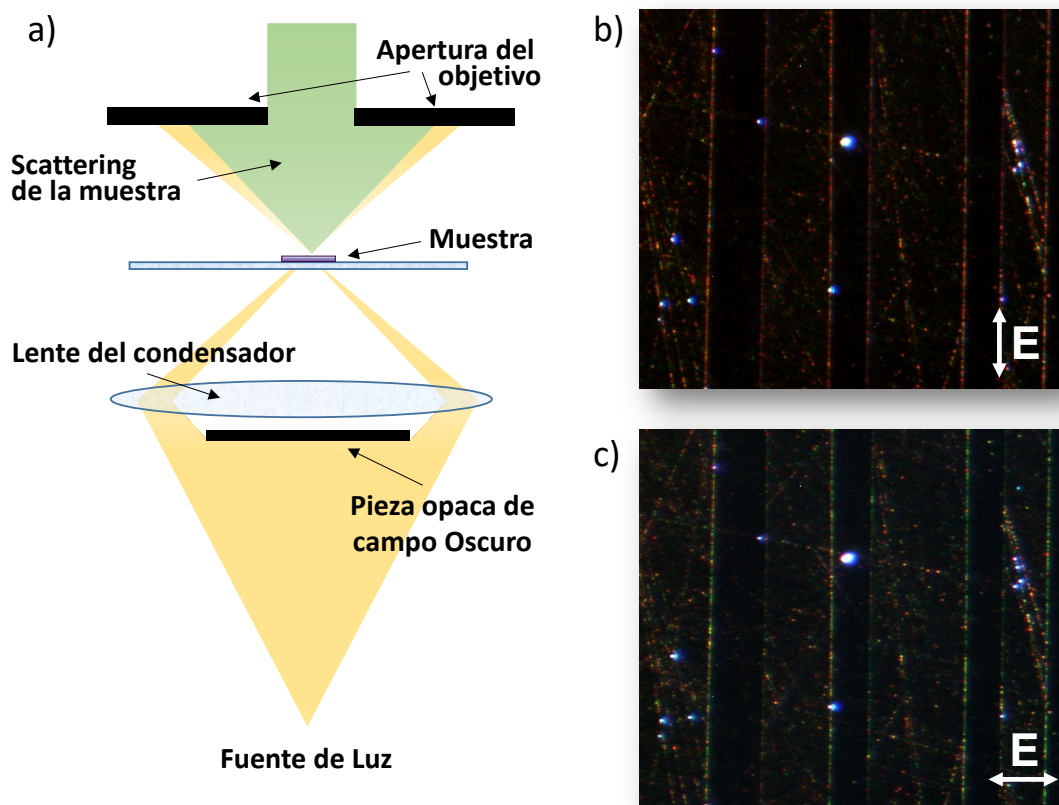


Fig. 5.5 a) Esquema de un sistema de microscopía de campo oscuro. Imágenes de campo oscuro del scattering de cadenas de NPs de Ag formadas sobre la superficie de un cristal de $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$. Las imágenes están tomadas bajo iluminación con luz linealmente polarizada b) paralela y c) perpendicularmente al eje de las cadenas de Ag.

Tal como se muestra en trabajos previos [Yraola 2016], esta técnica es útil para comprobar la diferente respuesta óptica de los modos plasmónicos longitudinal y transversal de las cadenas de Ag. La contribución de cada uno de estos modos se puede aislar mediante la adición de un polarizador a nuestro sistema de campo oscuro. La **Fig. 5.5b** y la **Fig. 5.5c** muestran un ejemplo de las imágenes obtenidas durante la tesis por microscopía de campo oscuro mostrando la respuesta de las cadenas de NPs de Ag en las muestras de $\text{TR}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Este tipo de imágenes obtenidas mediante microscopía de campo oscuro se ha utilizado principalmente para previsualizar las nanoestructuras fabricadas antes de llevar a cabo los experimentos de fotoluminiscencia y ganancia láser.

5.2.3 Caracterización óptica: Espectroscopia de absorción

Los espectros de extinción óptica de las nanoestructuras metálicas se obtuvieron mediante un espectrofotómetro de absorción Perkin Elmer Lambda 1050 de doble haz. En la **Fig. 5.6** se muestra un esquema simplificado del funcionamiento del mismo.

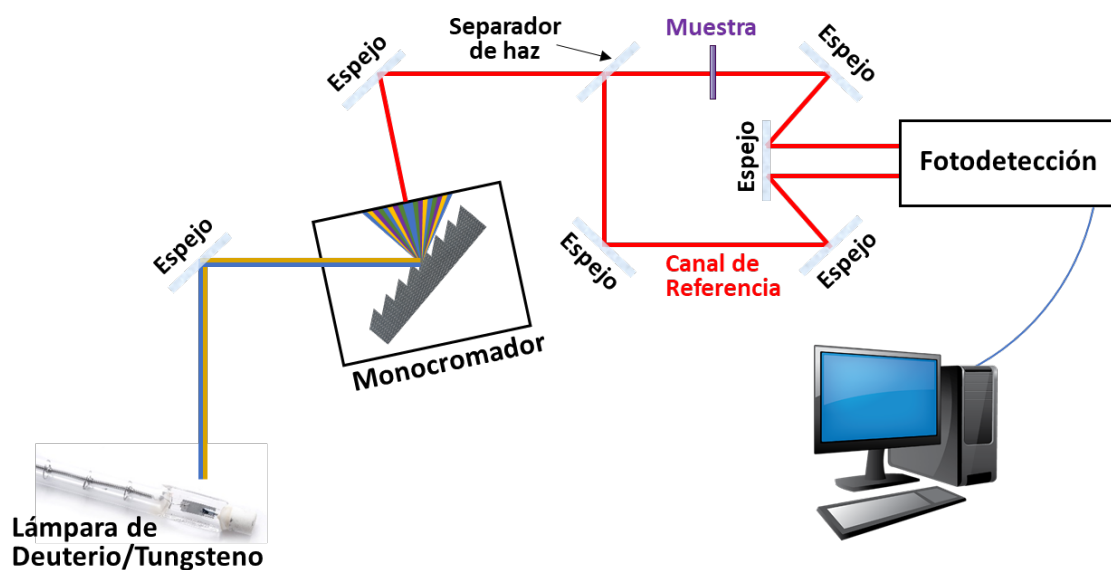


Fig. 5.6 Representación esquemática de un espectrofotómetro de luz UV-VIS-NIR de doble canal.

Se empleó una lámpara de tungsteno como fuente de luz para el rango espectral de interés en el trabajo (350 - 1500 nm). El haz de luz se hace pasar por un monocromador, que se encarga de seleccionar la longitud de onda, y a continuación se emplea un separador de haz o “beam splitter” para dividir el haz en dos. Uno de los haces resultantes se utiliza como referencia y el otro atraviesa la muestra. A continuación, la intensidad de ambos haces se compara al llegar al sistema de detección, que consta de dos tipos de detectores que son automáticamente seleccionados según la longitud de onda de la medida: un tubo fotomultiplicador para el rango espectral 350 - 860 nm y un detector de radiación infrarroja basado en InGaAs para el rango 860 - 1500 nm.

Con este instrumento se pudo medir la respuesta espectral del cristal de LiNbO₃ antes y después del proceso de litografía ferroeléctrica, y comparar los resultados para aislar la contribución procedente de las cadenas de NPs de Ag, así como identificar las bandas de absorción de los diferentes iones de TR³⁺ presentes en los cristales. Los resultados de dichas medidas se han mostrado en capítulos anteriores.

Por otra parte, los datos de absorción óptica proporcionados por el espectrofotómetro permiten obtener la sección eficaz de absorción de los iones activos TR³⁺ presentes en las muestras, un parámetro de especial interés en los experimentos relacionado directamente con la generación de ganancia óptica. Para ello se utiliza la siguiente expresión:

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha}{N} \quad (5.2)$$

válida para muy bajas concentraciones, donde N es el número de iones TR^{3+} absorbentes por volumen, y α es el coeficiente de absorción.

5.2.4 Caracterización morfológica: Microscopía electrónica de barrido

Por último, para estudiar la morfología de las nanoestructuras metálicas utilizadas durante la tesis es necesario el uso de una técnica de microscopía de alta resolución con resolución nanométrica. En este caso, se obtuvieron imágenes mediante un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 SFEQ en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid. Cabe destacar que en materiales no conductores, como el LiNbO_3 , los electrones se acumularán dando lugar a una disminución de la calidad de las imágenes obtenidas. Con el fin de evacuar esta carga acumulada, es necesario depositar una capa muy delgada de material conductor antes de realizar las medidas. Para el caso de las muestras de la tesis, se depositó una capa de Cr metálico de 10 - 12 nm. La **Fig. 5.3b** muestra un ejemplo de la calidad y la gran resolución de las imágenes obtenidas por SEM.

5.3 Montajes experimentales: Microscopía confocal

A lo largo de la tesis se han realizado experimentos para analizar los efectos de las nanoestructuras metálicas sobre la respuesta óptica procedente de diferentes fenómenos de luminiscencia y ganancia láser. Para ello, se ha utilizado un sistema de micro-fluorescencia confocal como el que se esquematiza en la **Fig. 5.7**, en el que las fuentes de excitación y el sistema de detección podían variarse según los rangos espectrales requeridos.

El haz de excitación (o bombeo) es dirigido de tal forma que atraviesa dos elementos ópticos: una lámina retardadora de media longitud de onda ($\lambda/2$) para luz VIS o IR, según corresponda, y un polarizador lineal. En concreto, la combinación de estos elementos permite regular con precisión la intensidad del haz de excitación sin modificar su modo de propagación (TEM_{00} durante los experimentos). El polarizador lineal define la polarización del haz, el cual es dirigido mediante espejos hacia la entrada de un microscopio confocal *Olympus BX41*. En este punto, el haz de excitación se enfoca mediante un objetivo de microscopio sobre la superficie de la muestra. El aumento de los objetivos de microscopio utilizados durante los experimentos varía entre 20x y 100x, permitiendo enfocar el haz en regiones del orden del micrómetro.

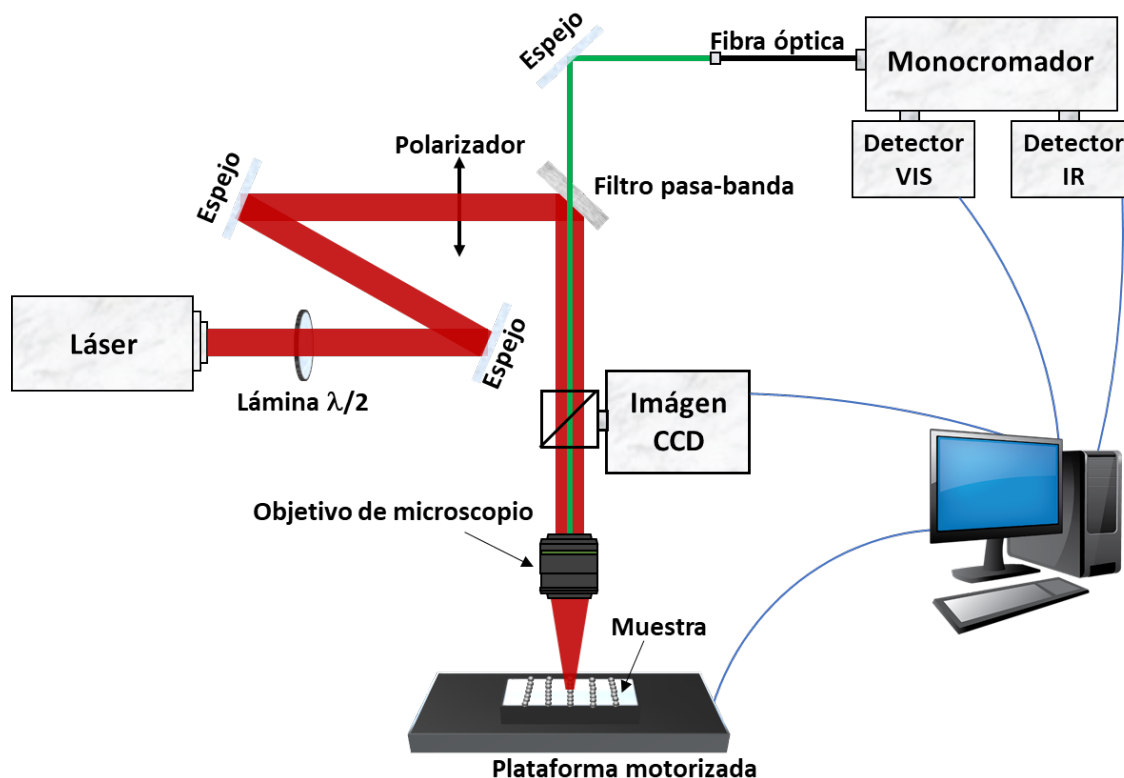


Fig. 5.7 Esquema del equipo experimental utilizado para las medidas de micro-fluorescencia y ganancia láser con resolución espacial.

La muestra se coloca sobre una plataforma motorizada XY que permite realizar mapas con una resolución espacial de $0.3 \mu\text{m}$. La emisión procedente de las muestras se colecta mediante el mismo objetivo en configuración de “back-scattering” y se dirige mediante espejos hacia una fibra óptica acoplada al sistema de detección. Durante este trayecto, es posible posicionar diferentes elementos tales como filtros o polarizadores. Para el análisis espectral se utilizó un monocromador *HORIBA iHR 550* con posibilidad de seleccionar distintas redes de difracción. En este trabajo se ha utilizado una red de difracción de 950 líneas/mm con un ángulo de “blaze” a 900 nm que suministra una resolución espectral de 0.02 nm . Para la detección de radiación en la región espectral $400 - 1100 \text{ nm}$ se utilizó una cámara CCD *Jobin Yvon Synapse* con sensor de silicio refrigerado por efecto Peltier a $-65 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Asimismo, para los experimentos de ganancia láser en torno a $1.3 \mu\text{m}$ se hizo uso de un detector *InGaAs Horiba Symphony* refrigerado mediante nitrógeno líquido a $-117 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cabe destacar que se utilizaron diversas fuentes de excitación de acuerdo a las necesidades espectrales de cada experimento en particular, que se enumeran a continuación:

- Línea de 488 nm de un láser de Ar^+ *Spectra Physics* modelo *177-Series* como fuente de excitación de iones Er^{3+} en los experimentos de conversión de NIR-VIS en el sistema $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.
- Radiación de un láser sintonizable de *Ti:Zafiro 3900S Tsunami* de *Spectra Physics* operando en régimen continuo, que permite excitar en el rango espectral $700 - 1000\text{ nm}$. Esta fuente de excitación fue utilizada para excitar el ion Yb^{3+} en torno a 920 nm en los experimentos de conversión de NIR-VIS en el sistema $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$. Adicionalmente, la radiación de este láser fue empleada como fuente de bombeo (en longitudes de onda de 750 nm , 810 nm y 890 nm) en los experimentos de ganancia láser en la nanoescala en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.
- Emisión de un láser continuo de semiconductor *Genesis MX 590* de *Coherent* que genera radiación láser de alta calidad a una longitud de onda de 587.6 nm , utilizado en los experimentos de emisión estimulada en la nanoescala en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$.

Por último, con el fin de obtener radiación láser en los experimentos de ganancia óptica en la nanoescala, la muestra se situó en el interior de un resonador óptico compuesto por dos espejos plano-paralelos que conforman una cavidad Fabry-Pérot. Los espejos utilizados presentan un recubrimiento óptico con alta reflectancia en la longitud de onda láser y alta transmitancia en las longitudes de onda de bombeo. Las **tablas 5.2 y 5.3** muestran los valores de reflectancia de los espejos láser a las longitudes de onda más relevantes de los experimentos. Adicionalmente, se colocaron unos separadores de vidrio de 1 mm de grosor en los extremos de los espejos para evitar el contacto de los mismos con las nanoestructuras metálicas. Este sistema láser se situó sobre la plataforma motorizada XY del microscopio. Un esquema detallado de estos sistemas láser utilizados durante la tesis se muestra en la **Fig. 5.8**. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

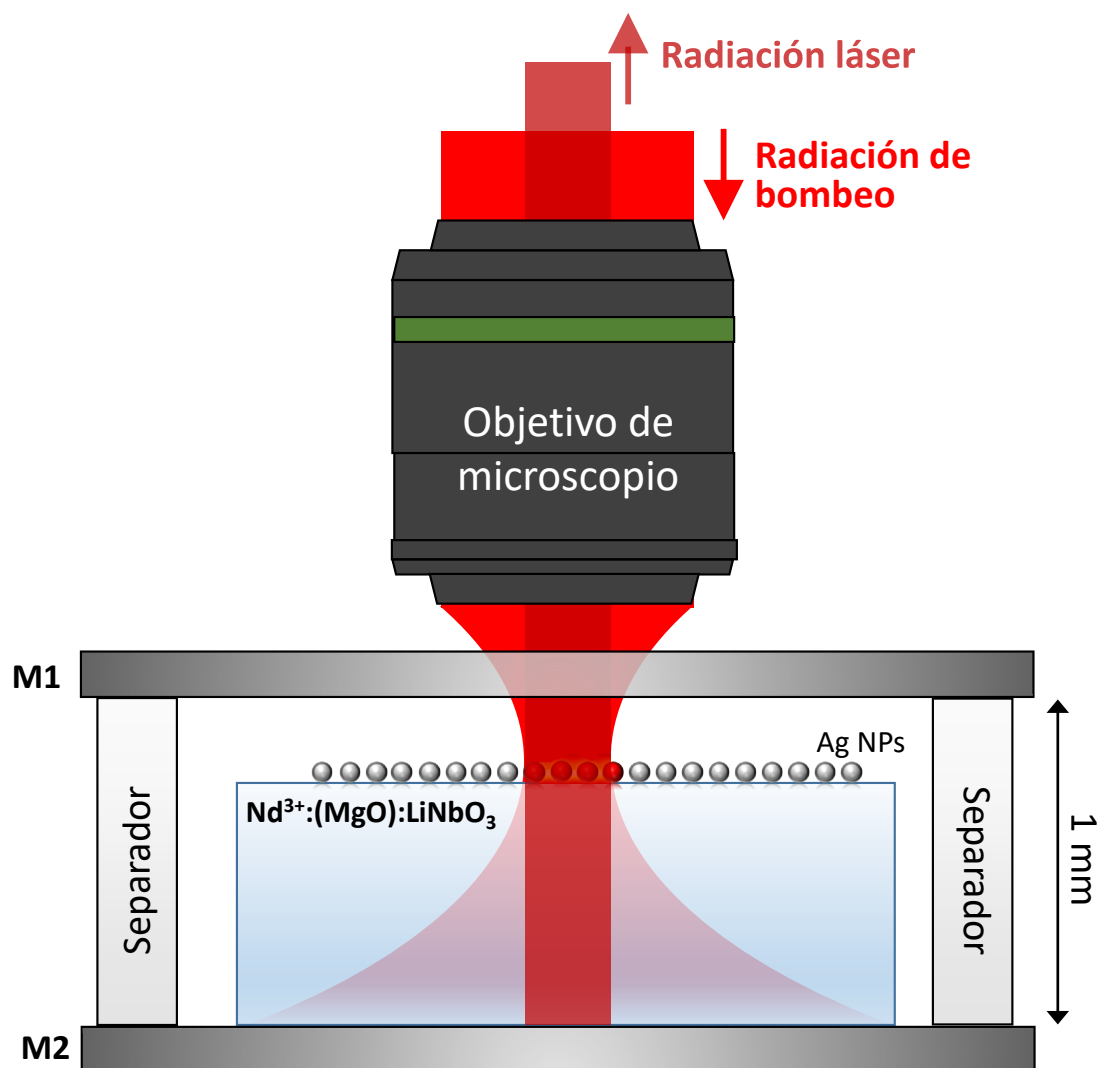


Fig. 5.8 a) Representación esquemática del experimento de ganancia láser empleado en este trabajo. M1 y M2 representan los espejos que conforman el resonador óptico. La representación esquemática no está a escala. El tamaño medio de cada NP de Ag es de 50 nm.

Tabla 5.2 Transmitancia de los espejos en los experimentos láser @1385nm

Longitud de onda	Tipo de radiación	Transmitancia	
		Espejo de entrada	Espejo de salida
1385 nm	Emisión láser	0.3 %	0.3 %
886 nm	Bombeo	99.0 %	99.0 %
808 nm	Bombeo	97.3 %	97.3 %
751 nm	Bombeo	95.1 %	95.1 %
587 nm	Bombeo	75.5 %	75.5 %

Tabla 5.3 Transmitancia de los espejos en experimentos láser @1085nm

Longitud de onda	Tipo de radiación	Transmitancia	
		Espejo de entrada	Espejo de salida
1085 nm	Emisión láser	0.4 %	2.7 %
811 nm	Bombeo	94.7 %	1.1 %
542 nm	Radiación SFD*	40.8 %	70.2 %
464 nm	Radiación SFS**	79.1 %	91.7 %

*SFD: Autodoblado de frecuencias. **SFS: Autosuma de frecuencias.

5.4 Referencias

- [Bermúdez 1999] V. Bermúdez, M. D. Serrano, E. Diéguez, "*Bulk periodic poled lithium niobate crystals doped with Er and Yb*", *J. Cryst. Growth* **200**, 185 (1999).
- [Dunn 2004] S. Dunn, D. Cullen, E. Abad-García, C. Bertoni, R. Carter, D. Howorth, R. W. Whatmore, "*Using the surface spontaneous depolarization field of ferroelectrics to direct the assembly of virus particles*", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3537 (2004).
- [Fridkin 1980] V.M. Fridkin, "*Ferroelectric semiconductors*", Consultants Bur. (1980).
- [García 2011] M. A. Garcia, "*Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011).
- [Giocondi 2001] J. L. Giocondi, G. S. Rohrer, "*Spatially selective photochemical reduction of silver on the surface of ferroelectric barium titanate*", *Chem. Mater.* **13**, 241 (2001).
- [Giocondi 2001B] J. L. Giocondi, G. S. Rohrer, "*Spatial separation of photochemical oxidation and reduction reactions on the surface of ferroelectric BaTiO₃*", *J. Phys. Chem. B* **105**, 8275 (2001).
- [Gómez-Tornero 2017] A. Gómez-Tornero, C. Tserkezis, L. Mateos, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, "*2D arrays of hexagonal plasmonic necklaces for enhanced second harmonic generation*", *Adv. Mater.* **29**, 1605267 (2017).
- [Hanson 2006] J. N. Hanson, B. J. Rodríguez, R. Nemanich, A. Gruverman, "*Fabrication of metallic nanowires on a ferroelectric template via photochemical reaction*", *Nanotechnology* **17**, 4946 (2006).
- [Iyi 1995] N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa, M. Sato, "*Defect structure model of MgO-doped LiNbO₃*", *J. Solid State Chem.* **118**, 148 (1995).
- [Kalinin 2001] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, "*Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces*", *Phys. Rev. B* **63**, 125411 (2001).
- [Kalinin 2004] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Álvarez, X. J. Lei, Z. H. Hu, R. Shao, J. H. Ferris, "*Ferroelectric lithography of multicomponent nanostructures*", *Adv. Mater.* **16**, 795 (2004).
- [Liu 2007] X. Liu, K. Kitamura, K. Terabe, H. Hatano, N. Ohashi, "*Photocatalytic nanoparticle deposition on LiNbO₃ nanodomain patterns via photovoltaic effect*", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 044101 (2007).

[Ming 1982] N. B. Ming, J. F. Hong, D. Feng, “*The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO₃ single crystals*”, *J. Mater. Sci.* **17**, 1663 (1982).

[Riefer 2012] A. Riefer, S. Sanna, W. G. Schmidt, “*Polarization-dependent methanol adsorption on lithium niobate Z-cut surfaces*”, *Phys. Rev. B* **86**, 125410 (2012).

[Sun 2011] Y. Sun, R. J. Nemanich, “*Photoinduced Ag deposition on periodically poled lithium niobate: wavelength and polarization screening dependence*”, *J. Appl. Phys.* **109**, 104302 (2011).

[Yang 2004] W. C. Yang, B. J. Rodríguez, A. Gruverman, R. J. Nemanich, “*Polarization-dependent electron affinity of LiNbO₃ surfaces*”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2316 (2004).

[Yang 2005] W. C. Yang, B. J. Rodríguez, A. Gruverman, R. J. Nemanich, “*Photo electron emission microscopy of polarity-patterned materials*”, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S1415 (2005).

[Yraola 2013] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O Ramírez, L. E. Bausá, “*Spontaneous emission and nonlinear response enhancement by silver nanoparticles in a Nd³⁺-doped periodically poled LiNbO₃ laser crystal*”, *Adv. Mater.* **25**, 910 (2013).

[Yraola 2016] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M. O Ramírez, J. Aizpurua, L. E. Bausá, “*Polarization-selective enhancement of Nd³⁺ photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles*”, *J. Lumin.* **169**, 569 (2016).

Resumen global

A lo largo de la tesis, se ha estudiado el efecto de nanoestructuras plasmónicas en propiedades ópticas derivadas de procesos de transferencia de energía y de emisión estimulada en cristales ferroeléctricos de LiNbO_3 dopados con los iones de tierras raras Er^{3+} e Yb^{3+} , y Nd^{3+} , respectivamente. Los resultados obtenidos se recogen en tres artículos científicos y un artículo de revisión (*Review*), así como en una patente de invención. En este capítulo se exponen los resultados más relevantes mediante el compendio de los tres artículos científicos publicados hasta la fecha. A continuación, se presenta un resumen global de estos trabajos.

6.1 Resumen de los artículos compendiados

Tal como se ha mencionado, uno de los principales objetivos de la tesis consiste en mejorar las propiedades ópticas de dispositivos fotónicos contribuyendo a la consecución de retos actuales en nanociencia y nanotecnología. Con este fin, se ha optado por combinar dos sistemas ampliamente utilizados en el campo de la fotónica: los sistemas ferroeléctricos y las nanoestructuras metálicas.

En particular, en esta tesis se han utilizado cristales de LiNbO_3 , un material ferroeléctrico de alto interés no sólo debido a su capacidad de generar fenómenos ópticos no lineales o a su uso en guiado de ondas, sino también por su capacidad de originar acción láser cuando se activa ópticamente con determinados iones TR^{3+} . Mediante la técnica de crecimiento de Czochralski modificada, es posible obtener cristales de LiNbO_3 con patrones de dominios ferroeléctricos alternos que pueden ser utilizados como plantillas para la formación de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de litografía ferroeléctrica descrita en el capítulo 5. En particular, fue posible ajustar los parámetros del proceso litográfico para obtener cadenas lineales de NPs de Ag sobre las superficies de las fronteras de los dominios ferroeléctricos del LiNbO_3 . El tamaño medio de las NPs fue de 50 nm y la separación entre ellas de alrededor de 2 nm. La respuesta espectral de estas cadenas lineales muestra un modo plasmónico longitudinal centrado en la región VIS que se extiende hasta la región NIR. Este modo solapa espectralmente con las principales transiciones ópticas de los iones TR^{3+} , lo que permitirá la interacción entre ambos sistemas y posibilitará la intensificación de la absorción óptica asociada a las transiciones de los iones TR^{3+} en regiones nanométricas inferiores al límite de difracción.

En primer lugar, se estudiaron los efectos que producen las cadenas plasmónicas en la luminiscencia UC producida mediante procesos de conversión de energía IR-VIS debidos a la transferencia de energía entre pares de iones Yb^{3+} - Er^{3+} . Las bases de este fenómeno se tratan en la sección 3.4. Específicamente, se analizaron los efectos plasmónicos en la luminiscencia UC del ion Er^{3+} en el sistema Er^{3+} - Yb^{3+} : LiNbO_3 . Cabe destacar que esta pareja de iones presenta una gran eficiencia de conversión NIR-VIS en LiNbO_3 . Dado que el espectro de extinción, en régimen de campo lejano, asociado a la LSPR de las cadenas de NPs solapa espectralmente con las transiciones de ambos iones, fue posible realizar un estudio de los efectos producidos por dichas nanoestructuras sobre las transiciones ópticas de los mismos.

Los resultados fueron publicados en el **Artículo 1: “*Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped LiNbO_3 crystal*”** y demuestran la posibilidad de intensificar hasta en un 50 % las emisiones UC del Er^{3+} generadas mediante transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. El análisis de los resultados permitió concluir que el mecanismo que domina la intensificación del proceso UC es la intensificación de la radiación de excitación debido al efecto de la cadena de NPs de Ag. De acuerdo con este resultado, los valores máximos de intensificación se obtuvieron en las proximidades de las cadenas a causa de la dependencia cuadrática del proceso de transferencia de energía con el mecanismo de excitación. Estos resultados constituyen el primer estudio del impacto de las LSPR en la luminiscencia UC utilizando un cristal en volumen como sustrato ópticamente activo para las nanoestructuras plasmónicas. En este sentido, el uso de un cristal en volumen contrasta con la mayoría de trabajos publicados hasta la fecha basados en los iones Yb^{3+} y Er^{3+} , en los que se utilizan cristales de tamaños nanométricos para estudiar el fenómeno de intensificación plasmónica en UC. Por ello, el sistema híbrido plasmónico-ferroeléctrico desarrollado en este trabajo de tesis constituye una plataforma funcional sólida alternativa para el estudio y generación de fenómenos no lineales en la nanoescala, que podría ser potencialmente integrada en circuitos fotónicos para futuras aplicaciones en fotónica no lineal integrada.

Una vez demostrada la viabilidad de la plataforma híbrida plasmónica-ferroeléctrica para intensificar este tipo de emisiones, se estudió el efecto de las cadenas plasmónicas en la generación de emisión estimulada en la nanoescala. Este es un campo emergente en el que recientemente se ha demostrado que la asociación de medios de ganancia óptica con nanoestructuras metálicas ha dado lugar a una nueva generación de dispositivos capaces de generar acción láser en regiones nanométricas: los nanoláseres. Estos nuevos dispositivos aprovechan el confinamiento y intensificación del campo electromagnético en las inmediaciones de nanoestructuras plasmónicas para conseguir generar luz coherente en reducidos tamaños que superan el límite físico impuesto por la difracción de la luz. En efecto, uno de los trabajos publicados por el grupo de investigación demuestra por primera vez acción láser en la nanoescala en un medio de ganancia de estado sólido basado en Nd^{3+} : LiNbO_3 . Gran parte del trabajo

realizado durante la tesis se ha centrado en extender las funcionalidades de este tipo de dispositivos de alto potencial tecnológico.

En primer lugar, se utilizó una configuración geométrica correspondiente a una lámina de LiNbO_3 en *corte y*. Esta configuración cristalográfica permite el acceso a transiciones del ion Nd^{3+} de carácter π , entre las que se encuentra la transición *Stark* con la mayor sección eficaz de emisión estimulada del ion Nd^{3+} en LiNbO_3 ($^4\text{F}_{3/2} (\text{R}_1) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2} (\text{Y}_3)$). Sin embargo, los efectos de daño óptico en LiNbO_3 se ven incrementados en esta geometría. Con el fin de reducir las pérdidas generadas por este efecto se añadió un 5 % nominal de MgO durante el crecimiento del cristal, lo que estabilizó notablemente el daño fotorrefractivo en los cristales de LiNbO_3 .

Tras lograr la formación de cadenas de NPs de Ag sobre las paredes de dominios en la *cara y* del cristal $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$, fue posible reducir el umbral láser en las inmediaciones de las nanoestructuras metálicas en un factor 2 respecto al sistema desprovisto de nanoestructuras metálicas. Asimismo, fue posible realizar la comparación entre el rendimiento láser obtenido en *corte y* y el reportado en la literatura para el sistema láser homólogo en configuración geométrica *corte z*, en el que sólo es posible acceder a transiciones del Nd^{3+} de carácter σ . Se observó una importante reducción del umbral láser de un factor 3, cuyo origen físico es consecuencia de la diferencia entre las secciones eficaces de emisión estimulada de las correspondientes transiciones π y σ . Los resultados obtenidos en estos experimentos se publicaron en el **Artículo 2: “Multiline operation from a single plasmon-assisted laser”**.

Por otro lado, la reducción de umbral que se obtuvo en las inmediaciones de las cadenas de Ag en *corte y*, junto con las propiedades no lineales del LiNbO_3 , habilitaron procesos no lineales de conversión de frecuencia que permitieron la auto-conversión de la radiación láser IR en radiación VIS en la nanoescala. En concreto, se generaron simultáneamente dos fenómenos no lineales durante los experimentos: el proceso de autodoblado de la radiación láser, que genera radiación coherente en la nanoescala en la región espectral del verde (542 nm) y el fenómeno de autosuma de frecuencias que involucra la radiación láser y la radiación de bombeo para obtener radiación coherente en la región espectral del azul. Dada la anchura útil de la banda de absorción en la región de bombeo, fue posible generar radiación sintonizable en la nanoescala en la región espectral azul en el rango 464 – 467 nm. Estos resultados constituyen el primer dispositivo láser multilínea capaz de operar simultáneamente en diferentes longitudes de onda en la nanoescala. Hasta la fecha, sólo se había reportado operación multilínea en la nanoescala a partir de la mezcla de múltiples dispositivos láser emitiendo cada uno a una única longitud de onda diferente, con la consecuente pérdida de compacidad y reproducibilidad.

Por último, en el **Artículo 3: “Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser”** se explotó la versatilidad del Nd^{3+} en LiNbO_3 para optimizar y desarrollar nuevas funcionalidades en nanoláseres de estado sólido. Por una parte, se extendió el rango de operación de este tipo de láseres a la longitud de onda de $1.3\ \mu\text{m}$. La radiación en ese rango espectral se corresponde con la segunda ventana de fibras ópticas para telecomunicaciones y con la segunda ventana biológica, por lo que la consecución de fuentes de luz coherente en la nanoescala en esta región supone un avance tecnológico para futuras aplicaciones en estos campos. Con el objetivo de desarrollar esta nueva fuente de luz coherente, se diseñó un resonador óptico para obtener emisión estimulada procedente de la transición láser ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ del Nd^{3+} . En efecto, gracias al confinamiento de la radiación de excitación en las cercanías de las cadenas de Ag se obtuvo radiación láser a $1385\ \text{nm}$ por primera vez en este tipo de láseres. Este hito se consiguió para múltiples longitudes de onda de bombeo asociadas a diferentes transiciones ópticas del Nd^{3+} ($587\ \text{nm}$, $751\ \text{nm}$, $808\ \text{nm}$ y $886\ \text{nm}$) que solapan con la respuesta plasmónica de las cadenas.

Además, se analizó el efecto de la cadena plasmónica en la anchura de línea de la emisión láser a $1385\ \text{nm}$. Los resultados mostraron una reducción gradual de la anchura espectral a medida que el bombeo óptico se sintonizaba desde $890\ \text{nm}$ a $580\ \text{nm}$. A esta longitud de onda se obtuvo la máxima reducción: un 35% respecto a la anchura de línea láser en ausencia de nanoestructuras plasmónicas. Para comprender este fenómeno, se desarrolló una teoría semi-analítica basada en las ecuaciones de ritmo láser del sistema y se evaluó la influencia de las cadenas de Ag en la cavidad láser mediante simulaciones basadas en el método de diferencias finitas (FEM). Los resultados revelaron que la emisión estimulada proviene de un modo híbrido plasmónico-fotónico en el que intervienen los modos Fabry-Pérot de la cavidad y los modos asociados a la cadena de NPs. Las simulaciones mostraron que el principal mecanismo responsable de la reducción de la anchura de línea láser proviene de la mejora de la eficiencia del ritmo de absorción en el medio activo inducida por dichas nanoestructuras.

Los resultados mostrados en los tres trabajos compendiados demuestran el alto potencial de la combinación de materiales ferroeléctricos con nanoestructuras metálicas como plataforma óptica híbrida para el desarrollo de dispositivos multifuncionales en nanofotónica. En primer lugar, se recalca la capacidad de las cadenas de NPs de Ag para obtener radiación láser en la nanoescala en la región del NIR, con el consecuente interés tecnológico en los campos de biomedicina y telecomunicaciones ópticas. Asimismo, cabe destacar las nuevas características y funcionalidades que se han puesto de manifiesto en este trabajo en relación con la operación de láseres de estado sólido en la nanoescala. Entre las más relevantes se encuentran la posibilidad de emitir simultáneamente en la nanoescala en distintos

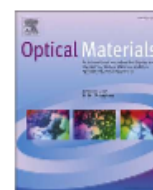
rangos espectrales mediante un único dispositivo láser y la capacidad de generar luz coherente en regiones nanométricas con anchuras de línea láser reducidas con respecto a los láseres convencionales basados en el mismo medio de ganancia. Por último, cabe mencionar que gracias a la naturaleza fundamental del mecanismo plasmónico de intensificación en la nanoescala, los resultados obtenidos pueden ser generalizados a otras configuraciones basadas en una amplia variedad de materiales ópticamente activos. Esto puede dar lugar a nuevas plataformas ópticas para el desarrollo de innovadores dispositivos multifuncionales con potenciales aplicaciones en campos basados en nanociencia y nanotecnología.

Artículo 1

Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb^{3+} - Er^{3+} in a co- doped LiNbO_3 crystal

*David Hernández-Pinilla, Pablo Molina, José Luis Plaza, Luisa E.
Bausá, Mariola O. Ramírez*

Optical Materials **63**, 173-178 (2017)



Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped LiNbO_3 crystal

D. Hernández-Pinilla, P. Molina, J.L. Plaza, L.E. Bausá, M.O. Ramírez*

Dept. Física de Materiales and Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain



ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2016

Received in revised form

11 July 2016

Accepted 29 August 2016

Available online 12 September 2016

Keywords:

Up-conversion

Yb^{3+} - Er^{3+} : LiNbO_3

Plasmon enhancement

Silver nanoparticles chains

ABSTRACT

We have analyzed the effect of linear chains of metallic Ag nanoparticles on the optical properties of a periodically poled Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped LiNbO_3 crystal. By exploiting the broad plasmonic response supported by linear chains of strongly coupled Ag nanoparticles, we demonstrate a 50% of enhancement of the up-converted Er^{3+} emission under excitation in the f - f transition of Yb^{3+} ions. The observed intensification is explained in terms of the broad plasmonic spectral response supported by the Ag chains, which overlaps both the Er^{3+} visible emissions and the Yb^{3+} absorption band, and the two-photon character of the $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ energy-transfer up-conversion process. The results are of interest for applications involving luminescence up-conversion such as sensing, solar energy conversion, biological imaging or solid-state nanolasers.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, there is a renewed interest on lanthanide based near infrared (NIR) to visible up-conversion processes due to their applications in a diversity of areas such as biological imaging, sensing, lighting, or renewable energy applications [1–3]. In this respect, Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped materials have been extensively studied due to the high absorption cross-section of Yb^{3+} ions at 980 nm and to the efficient $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ energy transfer, which favors the NIR to visible up-conversion processes. However, despite the good performance of the co-doped systems in the NIR region, the visible nonlinear up-converted emission still suffers from low efficiency, which limits its practical implementation. Among the different strategies employed for enhancing up-conversion processes, namely, dopant-host designing [4], core-shell structural engineering [5] or sub-lattice mediated energy clustering [6], the use of plasmonic structures has emerged as a promising one. In this sense, the extraordinary capability of metallic nanostructures to confine and enhance the electromagnetic fields at metal-dielectric interfaces can improve both the absorption and the emission involved in the up-conversion processes. In fact, plasmon-enhanced up-converted luminescence has been reported in a variety of architectures including glass composites [7], core-shell

nanoparticles [8] or periodically patterned metallic structures [9]. However, little attention has been paid to the effect of plasmonic structures on the up-conversion processes in rare earth (RE) doped single crystals. In previous works, the authors demonstrated the possibility of enhancing the photoluminescence of Nd^{3+} doped LiNbO_3 by exploiting the localized surface plasmon (LSP) resonances supported by linear chains of Ag nanoparticles (NPs) deposited on the surface of the crystal [10]. The coupling between the optical transitions of Nd^{3+} and the LSP sustained by the metallic chains resulted in a polarization-dependent enhancement of the Nd^{3+} emission and paved the way for the first demonstration of a RE^{3+} based solid-state laser operating at the subwavelength scale [11]. Thereby, it seems worthwhile to further exploit the interaction between LSP and the optical properties of RE^{3+} doped solid-state crystals to explore the effect of plasmonic structures on the energy transfer up-conversion (ETU) processes involving pairs of optically active RE^{3+} ions.

In this work, we have studied the interaction between the LSPs supported by linear chains of Ag NPs and the $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ETU emission in LiNbO_3 . We analyze the influence of the plasmonic structures in both, excitation and emission channels and demonstrate that the visible up-converted emission from Er^{3+} in the proximities of the metallic chains can be enhanced by around 50% when compared to the bare Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped LiNbO_3 crystal. The observed intensification is explained by considering the spectral response of the LSPs supported by the metallic chains of Ag NPs and the nonlinear character of the $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ETU process, which

* Corresponding author.

E-mail address: mariola.ramirez@uam.es (M.O. Ramírez).

involves the participation of two NIR photons resulting in a quadratic boost of the ETU process.

The paper is structured as follows. After describing the fabrication and characterization of the metallic chains of Ag NPs, the effect of the plasmonic structures is evaluated by exciting the system at different wavelengths and analyzing both the one-photon and the two-photon up-converted emissions.

On one side, the possibility of plasmon-enhanced one-photon emission is studied for the green (~550 nm), red (~670 nm) and NIR (~860 nm) transitions of Er^{3+} ions under direct excitation at 488 nm ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ absorption). The effect of the plasmonic structures on the emission of Yb^{3+} ions is also evaluated under direct Yb^{3+} excitation at 920 nm in the NIR region to the $^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(2')$ electronic transition. The experimental results are related to the extinction spectra of the metallic structures.

On the other side, two-photon up-converted emissions of Er^{3+} ions are studied in the proximity of the metallic nanostructures under NIR excitation to Yb^{3+} ions. In this case, the interaction between the LSPs sustained by the metallic arrangements and the $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ETU photoluminescence produces substantially larger intensification values than those obtained via direct excitation. This behavior can be accounted for in terms of the plasmon-enhanced excitation in the NIR region and in terms of the quadratic character of the NIR to VIS nonlinear process. The results are of interest in the search for improved up-conversion systems operating at the nanoscale and open the way for alternative hybrid plasmonic configurations based on Er^{3+} and Yb^{3+} doped systems.

2. Experimental

2.1. Crystal growth and metallic deposition

Yb^{3+} - Er^{3+} co-doped LiNbO_3 crystal with a periodic structure of alternate ferroelectric domains (PPLN crystal) was grown by the Czochralski off-centered technique along the x-axis. Yb^{3+} and Er^{3+} concentrations relative to Nb^{5+} were found to be 1.30 and 0.03 at %, respectively, as determined by total-reflection x-ray fluorescence measurements. A 1 mm thick plate was cut and polished up to optical grade with its main faces oriented perpendicular to the ferroelectric c-axis (c-cut).

The polar surface of the periodically poled Yb^{3+} - Er^{3+} : LiNbO_3 crystal was used as a platform for polarization mediated chemistry enabling an easy-to-apply, scalable and effective cost method for the deposition of metallic nanoparticles [12]. By means of a photochemical procedure, linear chains of Ag NPs were obtained on the surfaces of the domain boundaries of the LiNbO_3 crystal. See details elsewhere [10]. Nanometric-scaled images of the metallic array structures were obtained by a scanning electron microscope (SEM) model Philips XL30 SFEG. The NPs exhibit a nearly spherical shape with an average diameter close to 50 nm. The interspacing distance of the nanoparticles forming the chains was less than 5 nm.

2.2. Optical characterization

The extinction spectrum of the hybrid Yb^{3+} - Er^{3+} : LiNbO_3 -plasmonic system was obtained in transmission mode by using a Lambda 1050 Perkin Elmer spectrophotometer. A laser scanning confocal microscope (Olympus BX41) provided with a software controlled two-axis XY motorized platform with 0.2 μm spatial resolution was used to obtain the micro-luminescence spectra. An Ar^+ laser tuned at 488 and a cw Ti:Sapphire laser (Spectra Physics Model 177-Series) were used as excitation sources. The excitation beam was focused on the surface of the crystal by a 100 \times microscope objective. The same objective was used to collect the

photoluminescence signal from the crystal in backscattering geometry. A Peltier-cooled Horiba Synapse CCD was used for the detection. The experiments were carried out at room temperature.

3. Results and discussion

The plasmonic geometries employed for boosting the up-converted emission can be classified into two main groups depending on the spectral range of the LSP and that of the involved RE^{3+} transitions: i) LSP overlapping the RE^{3+} absorption transition or ii) LSP overlapping the spectral region of the emission transition. Such distinction is relevant since, in general, the large spectral shift between the absorption, in the NIR, and the visible up-converted emissions, prevents the simultaneous spectral overlap of the LSP with the excitation and emission channels. In fact, most of the published works on this topic use plasmonic architectures with their resonance centered in the visible range, according to the LSP resonances of the employed plasmonic structures (isolated silver or gold nanoparticles). In this case, the plasmonic nano-antennas enhance the radiative emission rate of the spectrally overlapped transition through the Purcell effect [13,14]. However, the enhancement of the excitation radiation due to spectral overlap between the LSP resonance and the NIR absorption can take advantage of the quadratic dependence of the up-converted emissions on the excitation to improve the response of the system. Further, it would allow the simultaneous enhancement of all the up-conversion emission bands regardless their spectral emission location. However, the number of plasmonic structures fabricated to this end is very scarce and it has been mainly focused on metallic structures supporting propagating surface plasmon polaritons [9,15].

An interesting approach to extend the LSP resonance sustained by metallic nanostructures to a broad spectral range relies on the excitation of collective modes supported by arrangements of closely spaced interacting metallic nanoparticles. In the present work we have used linear chains of strongly coupled Ag NPs as plasmonic arrangements for enhancing the ETU process.

Fig. 1(a) shows the typical experimental extinction spectrum associated with long linear chains (millimeter length) of nearly spherical Ag NPs with an average size of 50 nm and interspacing distances of few nanometers (<5 nm) photo-deposited on the surfaces of domain boundaries of the c-cut PPLN crystal. The inset shows a representative SEM image of a portion of a metallic chain. The spectrum was obtained in transmission mode after subtracting the spectrum associated to the bare RE^{3+} doped LiNbO_3 crystal. As seen, the Ag NP chains exhibit a broad spectral response with a maximum at around 600 nm and a long decreasing tail which extends to wavelength values beyond 1 μm . The spectral shape correlates well with the theoretical simulations of the optical response of the chains [16], the large bandwidth being related to the distribution of sizes and interparticle distances of the Ag NPs forming the plasmonic chains. This extinction spectrum overlaps the absorption and emission spectra of the Er^{3+} and Yb^{3+} ions in the visible and NIR spectral region, and provides an exceptional scenario for studying the plasmon-enhanced absorption and fluorescence under different excitation wavelengths. Fig. 1(b) shows the emission spectra analyzed in this work. They involved different optical transitions of Yb^{3+} and Er^{3+} ions in LiNbO_3 . In particular, the bands centered at around 550, 670 and 860 nm corresponding to the $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transitions of Er^{3+} ions, respectively. These transitions are accessible via direct excitation or via $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ETU process. The emission band centered at 1 μm related to the $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ radiative de-excitation of Yb^{3+} ions in LiNbO_3 is also shown. For the sake of comparison, the relative contribution of the different Er^{3+}

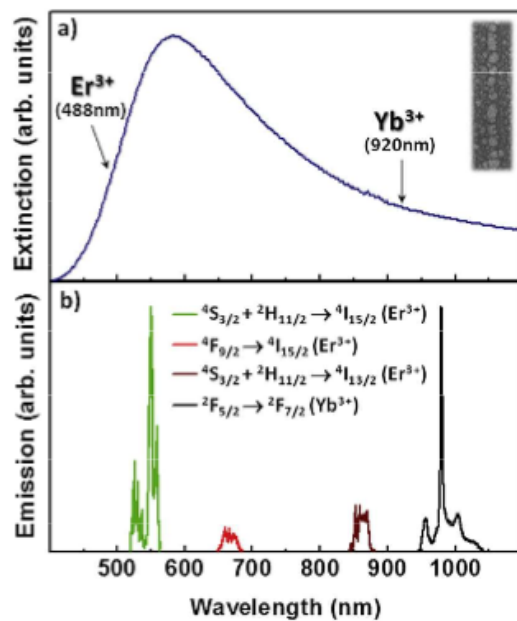


Fig. 1. Extinction spectrum associated with linear chains of Ag NPs with an average size of 50 nm deposited on the surface of LiNbO₃ crystal. The inset shows a representative SEM image of a single Ag NP chain photo-chemically formed on the surface of a domain boundary. The arrows on the spectrum indicate the two different excitation wavelengths used in this work: 488 nm related to the $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2} + ^2H_{11/2}$ absorption of Er³⁺ ions, and 920 nm related to the $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ absorption of Yb³⁺ ions. b) Experimentally obtained emission spectra of the $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (green), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (red) and $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (dark red) transitions of Er³⁺ ions in LiNbO₃. The $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (black) emission of Yb³⁺ ions is also shown. For illustrative purposes, the Er³⁺ green emission and the Yb³⁺ emission spectra have been normalized. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

transitions has been normalized to the maximum of the emission spectrum of Yb³⁺. As observed, most up-converted emission bands spectrally overlap the extinction spectrum of the Ag NPs chains, as well as the Yb³⁺ absorption and emission transitions in the NIR region ($\lambda \sim 1 \mu\text{m}$).

Once the overlap between the LSP and the optical transitions involved in the up-conversion processes is evidenced, the optical behavior of the hybrid Yb³⁺-Er³⁺:LiNbO₃-plasmonic system is studied by using spatially resolved confocal spectroscopy.

3.1. Single photon process

Fig. 2(a) shows the micro-fluorescence spatial map obtained by integrating the Er³⁺ $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ emission (520–560 nm green spectral region) under direct excitation at 488 nm in the vicinities of an Ag NPs chain. The SEM image of the corresponding plasmonic chain is also shown. As seen, a clear enhancement of the emission in the proximities of the linear plasmonic arrangement is observed. Similar results are obtained when analyzing the integrated emission associated with the $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (red) and $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (NIR) emission transitions of Er³⁺ ions. Here it is worth mentioning that spectroscopic imaging experiments on the same Yb³⁺-Er³⁺:LiNbO₃ sample, but in absence of metallic nanoparticles, result into a flat contour fluorescence map. Therefore, the possible impact of slight compositional variations in our crystal can be disregarded.

Fig. 2(b–d) show the comparison between the emission spectra collected in and out of the vicinity of the Ag NPs chain in different spectral regions. The spectra show a well resolved structure

consistent with the Stark splitting of the involved states by the effect of the crystal field. The number of transitions and their relative intensities are also in agreement with previous works [17]. The comparison shown in Fig. 2 reveals two main features: i) the interaction between the LSP and the optical transitions of Er³⁺ produces an intensification of the emitted intensity in the vicinity of the metallic arrangements, but the spectral shape is not modified. This indicates that the forced electric-dipole character of the transitions is not altered by the plasmonic structures; ii) the intensification factor of the emissions (obtained as the ratio between the integrated intensities in and out of the vicinity of the plasmonic structures) shows similar values, around 20%, regardless of the spectral emission region. Therefore, even if an enhancement of the radiative emission rate cannot be ruled out, the obtained results suggest the enhancement of the electric field of the incident light, which leads to the enhancement of the absorption transition at 488 nm, as a dominant mechanism for the observed photoluminescence intensification.

We would like to mention that mapping the intensity ratio between the $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 520 nm) and $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~ 550 nm) emissions of Er³⁺ ions results into a featureless image in the proximities of the Ag NPs chain. Therefore, according to the great sensitivity to thermal effects of the green emissions of Er³⁺ [18,19], a plasmonic driven thermal heating effect can be neglected in our system. This is in agreement with the dominant radiative character of the broad plasmonic mode centered at 600 nm supported by the metallic chains of NPs [20].

3.2. Two-photon process

Fig. 3 shows the emission spectra recorded in and out the vicinity of the metallic chains under excitation in the NIR region. In this case, the participation of Yb³⁺ ions has been involved in the process by fixing the excitation wavelength at 920 nm, which corresponds to the $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(2')$ Yb³⁺ electronic transition in LiNbO₃ [21]. As it is well known in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped systems, once the $^2F_{5/2}$ excited state of Yb³⁺ ions has been populated it may either decay radiatively to its fundamental state emitting one photon in the 900–1100 nm spectral range, or transfer its energy to Er³⁺ ions via a cross relaxation. A schematics of the resonant energy transfer mechanism involving the $^4I_{11/2}$ (Er³⁺) level, together with the main up-conversion processes, and the monitored visible emissions, has been depicted in Fig. 3(a). A detailed analysis of the energy transfer mechanisms in Yb³⁺-Er³⁺:LiNbO₃ can be found elsewhere [22,23].

Fig. 3(b) shows the influence of the metallic nanostructures on the $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(0)$ emission transition of Yb³⁺ ions. As seen, the Yb³⁺ photoluminescence is enhanced by the Ag NPs chain under direct excitation in the NIR. Nevertheless, the obtained intensification factor is lower than the obtained for Er³⁺ emissions when pumping at 488 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ optical transition of Er³⁺) (roughly half the value), in agreement with the lower extinction values sustained by the metallic chains at longer wavelengths (see Fig. 1(a)).

Fig. 3(c) and (d) show the green and red up-converted emissions, respectively, obtained in and out of the vicinity of Ag NPs chains. As expected, the spectral shape is similar to that obtained under direct excitation (see Fig. 2(b–c)). However, they show a substantially higher intensification factor, near 50%, when excited via Yb³⁺ \rightarrow Er³⁺ resonant energy transfer. The obtained different enhancement can be associated with the nonlinear character of the up-conversion process which involves the participation of two NIR photons. In fact, in the weak excitation regime, the up-converted emission enhancement results much larger than the observed for the one-photon emission due to its quadratic dependence on the

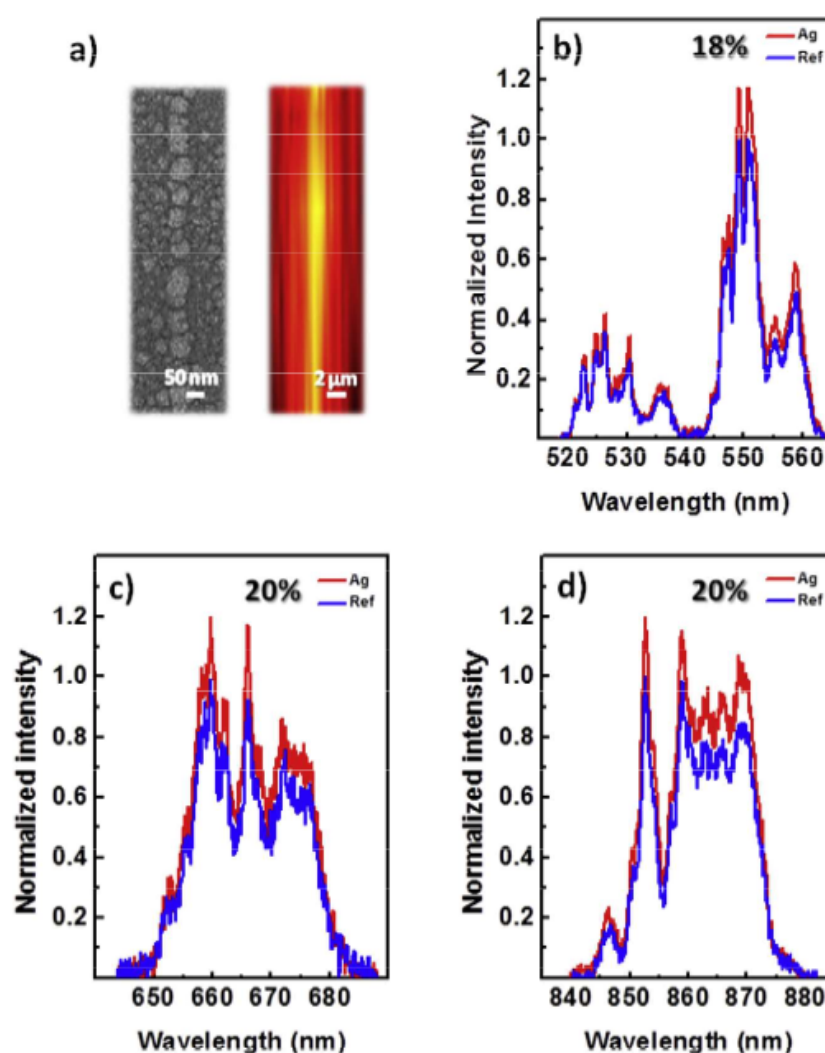


Fig. 2. Plasmonic intensification of the photoluminescence of Er^{3+} ions in the proximities of a single Ag NPs chain under excitation at 488 nm. a) SEM image of the Ag NPs chain (left) and micro-fluorescence spatial map obtained by integrating the $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition of Er^{3+} in the surroundings of the Ag NPs chains (right). The yellow zone in the map corresponds to the highest intensity. b–d) Emission spectra associated with the $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{S}_{3/2} + ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ transitions of Er^{3+} under direct excitation at 488 nm. The emission spectra obtained “in” (red lines) and “out” (blue lines) of the vicinity of the plasmonic chains are compared. The enhancement factors due to the presence of the plasmonic chains of Ag NPs are shown in each case. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

field enhancement at the NIR excitation wavelength. As a consequence, a much higher intensification is obtained even though the extinction values are larger in the visible spectral region. The obtained results are in agreement with previous reports on the behavior of the enhancement of the up-converted visible radiation by quadratic second harmonic generation processes, where the key role of plasmon enhancing the fundamental radiation was highlighted [24]. The work points out the potential of chains of interacting nanoparticles for enhancing the nonlinear optical response of the system via the intensification of the excitation radiation at the near infrared region, and provides a new approach for the development of efficient nonlinear photonic devices at the nanoscale.

4. Summary and conclusions

To summarize, we have analyzed the interaction between the LSP resonance supported by linear chains of Ag NPs on the optical properties of a periodically poled $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ co-doped LiNbO_3

crystal. The plasmonic arrangements were obtained by means of a cost effective photo-chemical procedure using the ferroelectric domain structure of a PPLN crystal as template for the NPs chain formation on the domain walls. The collective dipole modes supported by the metallic chains result into a broad plasmonic resonance which spectrally overlap both, the Er^{3+} visible emissions and the Yb^{3+} absorption in the near infrared region. This fact has been exploited to demonstrate the possibility of plasmon-enhanced one-photon emission for both, Er^{3+} and Yb^{3+} ions. Further, we show the possibility to enhance the Er^{3+} up converted luminescence via $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ energy transfer up to 50%, due to the two-photon character of the process. To our knowledge, this constitutes the first study on the impact of LSP on up-converted luminescence using a bulk single crystal as optically active substrate for plasmonic nanostructures. The results provide an alternative approach to the expanding field of plasmon-enhanced up-converted luminescence and open the way for novel hybrid plasmonic configurations based on different noble metal arrangements.

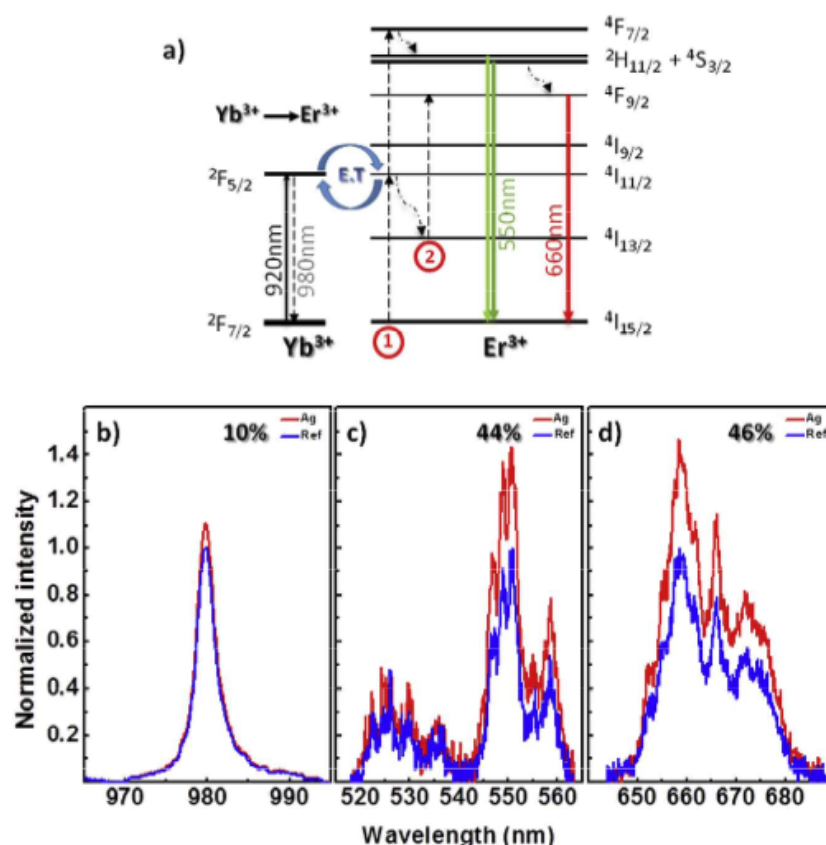


Fig. 3. a) Schematics of the resonant energy transfer mechanism involving the $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) level, together with the main up-conversion processes and the monitored visible emissions. Emission spectra associated with the b) $^2F_{5/2} (0') \rightarrow ^2F_{7/2} (0)$ transition of Yb^{3+} ; c) $^4S_{3/2} + ^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and d) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transitions of Er^{3+} under excitation at 920 nm. The emission spectra obtained “in” (red lines) and “out” (blue lines) of the vicinity of the plasmonic chains are compared. The enhancement factors due to the presence of the plasmonic chains of Ag NPs are shown in each case. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under project MAT2013-43301-R and Comunidad de Madrid under grant S2013/MIT-2740.

References

- [1] S.H. Nam, Y.M. Bae, Y.I. Park, J.H. Kim, H.M. Kim, J.S. Choi, K.T. Lee, T. Hyeon, Y.D. Suh, Long-term real-time tracking of lanthanide ion doped upconverting nanoparticles in living cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 6093–6097.
- [2] V. Kumar Rai, A. Pandey, R. Dey, Photoluminescence study of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Eu}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ phosphor for lighting and sensing applications, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 083104.
- [3] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4117–4122.
- [4] X. Li, F. Zhang, D. Zhao, Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1346–1378.
- [5] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles, *Nat. Mater.* 10 (2011) 968–973.
- [6] J. Wang, R. Deng, M.A. MacDonald, B. Chen, J. Yuan, F. Wang, D. Chi, T.S. Andy Hor, P. Zhang, G. Liu, Y. Han, X. Liu, Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sublattice level, *Nat. Mater.* 13 (2014) 157–162.
- [7] D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, S.R. Lüthi, C.B. de Araújo, A.S.L. Gomes, M.J.V. Bell, Frequency upconversion in Er^{3+} doped $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ glasses containing metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 081913.
- [8] P. Yuan, Y.H. Lee, M.K. Gnanasamandhan, Z. Guan, Y. Zhang, Q.-H. Xu, Plasmon enhanced upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ core-shell nanocomposites for cell imaging, *Nanoscale* 4 (2012) 5132–5137.
- [9] D. Lu, S.K. Cho, S. Ahn, L. Brun, C.J. Summers, W. Park, Plasmon enhancement mechanism for the upconversion processes in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles: Maxwell versus Förster, *ACS Nano* 8 (2014) 7780–7792.
- [10] E. Yraola, P. Molina, J.L. Plaza, M.O. Ramírez, L.E. Bausá, Spontaneous emission and nonlinear response enhancement by silver nanoparticles in a Nd^{3+} -doped periodically poled LiNbO_3 laser crystal, *Adv. Mater.* 25 (2013) 910–915.
- [11] P. Molina, E. Yraola, M.O. Ramírez, C. Tserkezis, J.L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad, L.E. Bausá, Plasmon-assisted Nd^{3+} -based solid-state nanolaser, *Nano Lett.* 16 (2016) 895–899.
- [12] S.V. Kalinin, D.A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, R. Shao, J.H. Ferris, Ferroelectric lithography of multicomponent nanostructures, *Adv. Mater.* 16 (2004) 795–799.
- [13] W. Park, D. Lu, S. Ahn, Plasmon enhancement of luminescence upconversion, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2940–2962.
- [14] D.M. Wu, A. García-Etxarri, A. Salleo, J.A. Dionne, Plasmon-enhanced upconversion, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 4020–4031.
- [15] Q.C. Sun, H. Mundoor, J.C. Ribot, V. Singh, I.I. Smalyukh, P. Nagpal, Plasmon-enhanced energy transfer for improved upconversion of infrared radiation in doped-lanthanide nanocrystals, *Nano Lett.* 14 (2014) 101–106.
- [16] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M.O. Ramírez, J. Aizpurua, L.E. Bausá, Polarization-selective enhancement of Nd^{3+} photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles, *J. Lumin.* 169 (Part B) (2016) 569–573.
- [17] I. Núñez, G. Lifante, F. Cussó, Polarization effects on the line-strength calculations of Er^{3+} -doped LiNbO_3 , *Appl. Phys. B* 62 (1996) 485–491.
- [18] M. Quintanilla, E. Cantelar, F. Cussó, M. Villena, A.C. Caballero, Temperature sensing with up-converting submicron-sized $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ particles, *Appl. Phys. Express* 4 (2011) 022601.
- [19] S.F. León-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, P. Haro-González, I.R. Martín, V. Lavín, Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 174 (2012) 176–186.
- [20] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M.O. Ramírez, J.L. Plaza, J. Aizpurua, L.E. Bausá, Controlling solid state gain media by deposition of silver nanoparticles: from thermally-quenched to plasmon-enhanced Nd^{3+} luminescence, *Opt. Express* 23 (2015) 15670–15679.
- [21] E. Montoya, A. Lorenzo, L.E. Bausá, Optical characterization of $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}^{3+}$ crystals, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 311–320.

- [22] E. Cantelar, J.A. Muñoz, J.A. Sanz-García, F. Cussó, Yb^{3+} to Er^{3+} energy transfer in LiNbO_3 , *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 8893–8903.
- [23] E. Cantelar, F. Cussó, Dynamics of the Yb^{3+} to Er^{3+} energy transfer in LiNbO_3 , *Appl. Phys. B* 69 (1999) 29–33.
- [24] L. Sánchez-García, C. Tserkezis, M.O. Ramírez, P. Molina, J.J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, J. Aizpurua, L.E. Bausá, Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO_4 crystals by aggregates of silver nanostructures, *Opt. Express* 24 (2016) 8491–8500.

Artículo 2

Multiline operation from a single plasmon-assisted laser

*David Hernández-Pinilla, Pablo Molina, Carmen de las Heras,
Jorge Bravo-Abad, Luisa E. Bausá, Mariola O. Ramírez*

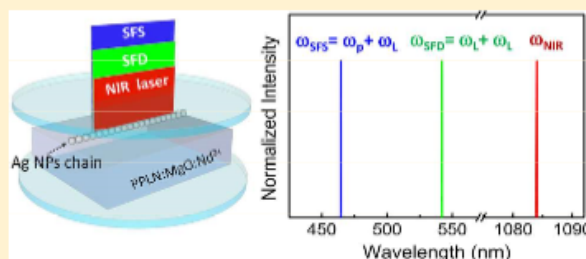
ACS Photonics **5**, 406-412 (2018)

Multiline Operation from a Single Plasmon-Assisted Laser

D. Hernández-Pinilla,[†] P. Molina,[†] C. de las Heras,[†] J. Bravo-Abad,[‡] L. E. Bausá,^{*,†} and M. O. Ramírez[†][†]Department Física de Materiales and Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Madrid, Spain[‡]Department Física Teórica de la Materia Condensada and Condensed Matter Physics Center (IFIMAC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Madrid, Spain

ABSTRACT: The demonstration of plasmon-assisted lasing by associating optical gain media with plasmonic nanostructures has led to a new generation of nanophotonic devices with unprecedented performances. However, despite the variety of designs demonstrated so far, the operation of these systems is in most cases limited to a single output wavelength, and some reports on multiline emission refer to mixing single nanolasers with the subsequent limitation in compactness. Here, we show multiline operation from a single plasmon-assisted nonlinear solid-state laser on which a linear chain of Ag nanoparticles is deposited. The system provides lasing at 1.08 μm , which is self-converted to the visible range through different parametric frequency-mixing processes generated at metal-dielectric interfaces. Near infrared and simultaneously green and tunable blue radiation with a subwavelength confinement in the direction perpendicular to the nanoparticle chain, are obtained at room temperature in CW regime. The results demonstrate the possibility of multifunctional operation from a single plasmon-assisted laser and offer new avenues for the development of highly integrable sources of coherent radiation.

KEYWORDS: plasmon-assisted nanolaser, multiline operation, nonlinear frequency conversion, Nd^{3+} solid-state laser, Ag nanoparticles chain, second harmonic generation



Plasmon-assisted lasers have emerged as key tools to face the new challenges in nanoscience and nanotechnology. They operate by taking advantage of subwavelength confined light modes, offering inherent benefits over conventional lasers such as a higher energy density and a lasing threshold reduction. Stimulated by the first experimental evidence of nanoscopic lasing in 2009,^{1–3} plasmon-assisted lasers have been reported at different emission wavelengths by associating a variety of gain media (semiconductors,^{4–9} organic dyes,^{10–13} or, recently, solid-state lasers¹⁴) with plasmonic nanostructures. Despite the diversity of designs experimentally demonstrated so far,¹⁵ plasmon-assisted laser operation is mainly limited to a single output frequency. Indeed, some works on multiline emission are based on the mixing of single nanolasers emitting at different wavelengths, which limits their compactness and reproducibility.^{16,17} Recently, multimodal nanolasing from gold NP superlattices associated with a four level gain system has been reported in the spectral region 860–880 nm.¹⁸ However, the availability of multiline emission at different spectral ranges from a single plasmon-assisted laser is highly desirable to extend the potential functionality of this class of systems, and to allow highly integrated and compact reliable devices. In particular, the ability of providing simultaneous coherent radiation at the near-infrared region (NIR) and at the green and blue visible spectral regions is relevant to a variety of fields, including high resolution multicolor imaging and displays, ultraextreme sensing, ultradense optical circuits, or ultra-high-density data storage.^{17,19–22}

In this work we demonstrate multiline operation from a plasmon-assisted Nd^{3+} based nonlinear solid state gain media. Namely, a Y-cut Nd^{3+} doped periodically poled $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ crystal (hereafter Nd^{3+} : LNB) on which plasmonic chains of Ag nanoparticles (NPs) were photodeposited on the domain wall surfaces, has been used as active medium. Lasing at the nanoscale at 1.08 μm and simultaneously green and tunable blue radiation generated by different nonlinear self-frequency mixing process are demonstrated. The green radiation is produced by self-frequency doubling (SFD) of the lasing itself, while the blue radiation is achieved by self-frequency sum (SFS) of the laser and the pump radiation. Both display similar subwavelength confined spatial distribution (in the perpendicular direction to the NP chain) than that of the fundamental laser radiation. The system operates in continuous wave (CW) regime and at room temperature.

The association of a Z-cut Nd^{3+} doped LiNbO_3 crystal with linear chains of metallic NPs deposited onto the crystal surface perpendicularly to the polar axis has been recently exploited. Due to the localized surface plasmon (LSP) resonances provided by the metallic chains, the enhancement of both Nd^{3+} luminescence and second harmonic generation (SHG) from the LiNbO_3 nonlinear crystal were demonstrated.²³ Additionally, taking advantage of the broad radiative modes of the plasmonic chains, which match the optical transitions

Received: July 28, 2017

Published: November 10, 2017

(absorption and emission) of Nd^{3+} ions, laser operation with subwavelength confinement was achieved at the near-infrared region.¹⁴ However, despite the remarkable improved operation of this system with respect to the counterpart bulk crystal, the reported threshold and slope efficiency values were not large enough to generate nonlinear self-frequency conversion processes at nanometric dimensions. Here we go a step further to demonstrate multiline operation by exploiting a different geometrical configuration and crystal composition. To this aim, plasmonic linear chains of Ag NPs were deposited with orientation parallel to the polar axis on a Y-cut periodically poled $\text{Nd}^{3+}:\text{LNB}$ crystal. This alternative geometrical configuration allows lasing oscillation of the Nd^{3+} Stark transition with the highest stimulated emission cross-section, thus, enabling a substantial improvement of the NIR nanolaser performance. By this means, stable nanoscale laser operation at 1085 nm is obtained with a remarkable 3-fold reduction of the pump power at threshold with respect to the previous report.¹⁴ On the other hand, MgO was incorporated into the gain media to reduce the photorefractive damage, which could prevent stable laser action in LiNbO_3 .²⁴ As a result, a superior lasing performance at the NIR was obtained, which allowed the simultaneous generation of several nonlinear self-frequency mixing processes with subwavelength confinement in the direction perpendicular to the chain in the green and blue spectral region.

It should be mentioned that, although laser action and frequency conversion phenomena have been independently demonstrated,^{23,25} the integration of the two processes into a single optically active system has not been reported up to now. The results of this work demonstrate the possibility of multifunctional stable solid-state lasers operating at the subwavelength regime with multiline operation, which constitutes a technological requirement of great interest for highly integrated compact systems and extends the functionality of current nanolaser devices.

LiNbO_3 is an anisotropic uniaxial crystal with a 3-fold symmetry rotation axis along the z direction (optical c -axis). When incorporated into the crystal lattice Nd^{3+} ions are located in Li^+ sites with a C_3 local symmetry. Due to the noninversion symmetry, the optical transitions between the Nd^{3+} Stark sublevels show forced electric dipole character with specific selection rules depending on the relative orientation of the electric field of the light with respect to the c symmetry axis. Figure 1a shows the polarized absorption spectra of Nd^{3+} ions in LiNbO_3 corresponding to the $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ pumping transition for light polarized parallel (π) and perpendicular (σ) to the crystal c -axis. The structure in the spectra is related to the Stark splitting of the manifold states due to the crystal field of the LiNbO_3 host. Though the observed Stark transitions display different relative intensities, the maximum absorption values are similar for both configurations. Figure 1b depicts the π and σ polarized stimulated emission cross-section spectra associated with the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ optical transition in which laser action is obtained. The π and σ stimulated emission spectra have been obtained from the experimental spontaneous emission spectra $I^{\sigma,\pi}(\lambda)$ according to²⁶

$$\sigma_{\text{sem}}^{\sigma,\pi} = \frac{3\lambda^5 \beta I^{\sigma,\pi}(\lambda)}{8\pi n_{\sigma,\pi}^2 c \tau_R \int \lambda [2I^{\sigma}(\lambda) + I^{\pi}(\lambda)] d\lambda} \quad (1)$$

where β corresponds to the branching ratio of the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition ($\beta = 0.52$),²⁷ τ_R is the radiative lifetime of the upper

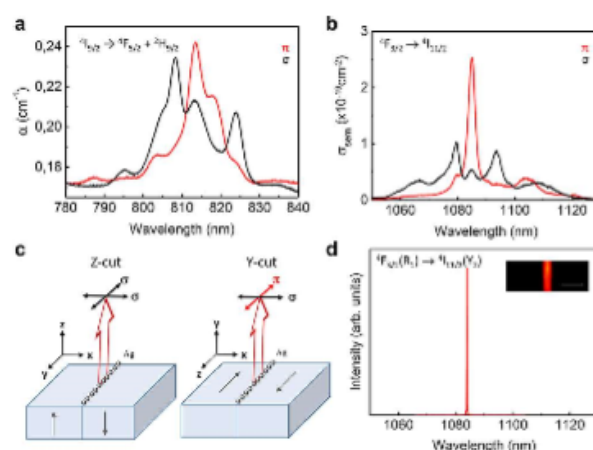


Figure 1. (a) Polarized absorption spectra of $\text{Nd}^{3+}:\text{LNB}$ in the pump spectral range used in our experiments. The absorption corresponds to the $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ transitions of Nd^{3+} ions in π and σ configurations (electric field of the light parallel and perpendicular to the c axis, respectively). (b) Polarized stimulated emission cross-section spectra associated with the $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition of Nd^{3+} ion in π and σ configurations. (c) Schematics of the two possible geometric configurations of the gain medium: Z- and Y-cut $\text{Nd}^{3+}:\text{LNB}$ crystal on which linear chains of Ag NPs, formed on a domain wall surface, are arranged perpendicularly and parallel to the c crystal axis, respectively. (d) Lasing spectrum corresponding to the $^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_2)$ Stark transition at $\lambda_c = 1085$ nm. The inset shows the spatially resolved laser gain image obtained by integrating the laser intensity when the pump radiation is scanned on an area containing one single Ag nanoparticle chain. Scale bar corresponds to 2 μm .

$^4\text{F}_{3/2}$ metastable state (100 μs),²⁷ $n_{\sigma,\pi}$ is the refractive index of the crystal for the σ and π polarizations, respectively, which have been obtained from the Sellmeier equation for $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$,²⁸ and $I^{\sigma,\pi}$ stands for the intensity of the measured fluorescence signal for σ and π polarizations. As observed, most of the Stark transitions in the spectra exhibit similar stimulated emission cross-section values for both π and σ configurations, with the exception of π -polarized line at 1085 nm (corresponding to the $^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_2)$ Stark transition), whose stimulated emission cross-section is significantly larger than that obtained for the σ -lines. This indicates that the spectroscopic features of the Nd^{3+} based gain medium can play a relevant role in the design of plasmon-assisted lasers. Indeed, the adopted geometrical configuration of the hybrid plasmonic/solid state gain medium will determine the character (σ or π) of the optical transition of Nd^{3+} ions that will interact with the LSP resonances supported by the metallic chains. Figure 1c shows a schematics of the two possible configurations on which linear chains of Ag NPs, formed on the domain wall surface, are arranged along two different crystal orientations as imposed by the photodeposition process. The left scheme corresponds to a Z-cut geometry on which the linear chains of Ag NPs are assembled perpendicularly to the c crystal axis. In this configuration, only Nd^{3+} transitions of σ character are present for light beams propagating perpendicular to the crystal surface (electric field of light perpendicular to the c axis). However, for a Y-cut geometry (Figure 1c right), π character transitions are also accessible. Moreover, in this configuration, the chains of Ag NPs are aligned parallel to the c -symmetry axis, and the excitation of the longitudinal radiative modes of the plasmonic chain with light polarized parallel to

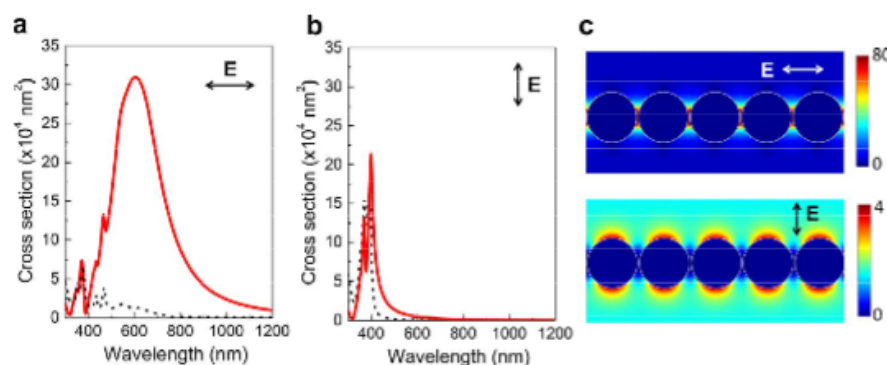


Figure 2. Simulations of the far-field extinction (red) and absorption (dashed blue) spectra of a chain of 15 Ag NPs (see Methods) for a wave plane polarized (a) parallel and (b) perpendicular to the chain axis. (c) Distribution of near field amplitudes at the NP chain midplane computed at $\lambda = 1085$ nm for waves polarized parallel (top) and perpendicular (bottom) to the Ag NP chain.

the chain produces the specific enhancement of π polarized Nd^{3+} transitions.²⁹ In this respect, Figure 2 shows the simulated far field extinction (red line) and absorption (blue line) spectra of a linear Ag NP chain for both longitudinal and transverse polarizations. As observed, the linear chain of Ag NPs supports an intense and broad longitudinal LSP mode with a dominant radiative character, which extends from the visible to the NIR (centered at around 600 nm) overlapping the relevant Nd^{3+} absorption bands.^{23,30} The figure also shows the cross sections of the amplitude of the near field distribution at the NP chain midplane computed at the Nd^{3+} lasing emission wavelength (1085 nm) for plane waves polarized parallel and perpendicular to the chain.

Similar mode profiles to those presented in Figure 2 were previously obtained at the pump wavelength for both parallel and transverse polarizations.¹⁴ For waves polarized parallel to the chain, the optical pump excites a plasmonic resonance characterized by a large electric-field enhancement in-between the NPs. This enhancement is significantly reduced when the system is illuminated by a pump perpendicularly polarized with respect to the chain. This justifies the threshold reduction obtained for the longitudinal polarization. Consequently, in this class of systems, an extended plasmonic mode supported by the chain of NPs is coupled to the optical modes of a macroscopic Fabry-Pérot cavity. In that way, the reduction of the threshold observed in this type of hybrid plasmonic-solid state lasers is produced by the local field enhancement associated with the plasmonic resonance, while the overall laser emission line width is governed by the photonic modes supported by macroscopic Fabry-Pérot cavity. Thus, in the Y-cut geometry, the LSP resonance supported by the plasmonic chains allow low threshold lasing oscillation of the highest stimulated emission-cross-section line at 1085 nm in π configuration (parallel to the chain, see Figure 1b). The obtained lasing spectrum is shown in Figure 1d and is related to the $^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_2)$ Stark transition of Nd^{3+} . To analyze the spatial distribution of the plasmon-assisted lasing process, two-dimensional spatially resolved confocal laser gain images were obtained by integrating the laser intensity when the pump radiation was scanned on a macroscopic area of the hybrid-plasmonic-solid state gain media.

The inset in Figure 1d depicts the spatial distribution of the laser intensity around a NP chain for a pump power density of $15 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ (above threshold). As shown, it features subwavelength confinement of lasing in the direction

perpendicular to the chain and evidence the substantial threshold reduction with respect to the bare Nd^{3+} :LNB regions of the same crystal. Note that lasing action is only obtained near the metallic chains, reproducing the spatial distribution of the plasmonic arrangements, whereas it is absent in the remaining areas of the laser crystal.

To get insight into the lasing behavior of the system, Figure 3a shows the lasing performance obtained in the vicinities of

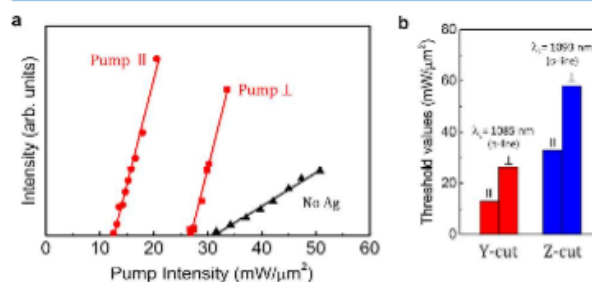


Figure 3. (a) Input–output lasing curves for pump beams polarized parallel (red circles) and perpendicular (red squares) to the Ag NPs chains. The laser performance of the corresponding bulk Nd^{3+} :LNB crystal is also shown (black triangles). (b) Comparison of the laser threshold values obtained in Y-cut and Z-cut configuration (the latter values are obtained from ref 14).

the metallic chains at 1085 nm. The laser oscillates parallel to the metallic chains, along the c -crystal axis, in agreement with the π character of the Nd^{3+} involved $^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_2)$ transition. The gain curves have been obtained for two different polarizations of the pump beam: parallel (red circles) and perpendicular (blue squares) to the Ag NP chains. In order to carry out the adequate comparison, the pump wavelength was set at $\lambda_p = 811$ nm since, according to the polarized spectra of Figure 1a, at this wavelength, the Nd^{3+} absorption presents similar values for both light polarized parallel or perpendicular to the c -axis. As observed, the laser efficiency is similar for both pump polarizations. According to a previously developed model for lasing action in plasmonic systems, the slope efficiency is governed by the temporal light-confining properties of the modes supported by the plasmonic system. Therefore, it is expected that the laser photons generated by each of the two pump polarizations will couple to the same lasing mode (the plasmonic mode that starts lasing first), making the slope efficiency of the hybrid Ag NP chain/ Nd^{3+} :LNB gain system

independent of the polarization of the pump field.^{31,32} Additionally, it should be noted that the slope efficiency of the laser operation at the nanoscale exceeds by a factor of 7 the one obtained when lasing the counterpart bulk crystal (Figure 3a, black triangles). On the other hand, different lasing threshold values are obtained for the two orthogonal pump polarizations. The lowest threshold value corresponds to the pump beam polarized parallel to the plasmonic linear chain, as expected from the strong polarization character of the longitudinal LSP radiative mode supported by the Ag NP chain.³⁰ Figure 3b shows the comparison of the subwavelength laser performance for each one of the two configurations depicted in Figure 1c, namely, Y-cut versus Z-cut configurations. Two main differences are observed. The first one refers to the lasing oscillation wavelengths. In agreement with the cross-section spectra, nanoscale lasing oscillation at 1085 nm (π -line) is easily accessible by means of the Y-cut configuration, whereas in Z-cut nanolasing takes place at 1093 nm (σ -line).¹⁴ The other difference is related to the substantial 3-fold reduction of the pump power at threshold obtained for the Y-cut configuration compared to the previously reported for the Z-cut geometry. The physical origin of this remarkable improvement of the threshold value is a consequence of the larger stimulated emission cross-section of the π line at 1085 nm, with respect to the σ line at 1093 oscillating in Z-cut geometry. The emission cross-section has a crucial role in the threshold reduction of the system. In agreement with Figure 1b, the cross-section of the π line at 1085 nm is around 3 \times larger than the corresponding to the σ line at 1093, from which lasing at the nanoscale has been previously obtained. Accordingly, a threshold reduction up to a factor of 3 is expected in the Y-cut configuration, which agrees well with the experimentally obtained 3-fold threshold reduction.

Once efficient lasing action has been demonstrated from the hybrid Ag NPs chains/Y-cut Nd³⁺:LNB system, multiline operation was obtained through different parametric sum-frequency mixing processes, which involve the plasmon-mediated CW laser radiation. Self-frequency conversion processes in bulk configuration has shown to be a valuable approach to generate coherent radiation in different spectral regions.³³ Here, this concept is further extended to nanometric dimensions. That is, by combining the nonlinear properties of the gain media with the subwavelength confined NIR laser oscillation we show that it is possible to simultaneously generate several self-frequency conversion processes with nanoscopic confined spatial distribution. In particular, in addition to the NIR lasing, green and blue radiation spatially confined in the vicinity of the Ag NP chains are simultaneously obtained by self-frequency conversion of the intracavity lasing at 1085 due to the quadratic nonlinear character of the LiNbO₃ crystal. The schematics of the result are sketched in Figure 4a. Green emission at $\lambda_{\text{SFD}} = 542.5$ nm is achieved via SFD of the fundamental laser radiation at $\lambda_L = 1085$ nm. On the other hand, blue radiation in the range $\lambda_{\text{SFD}} = 464\text{--}467$ nm is obtained by SFS of the fundamental laser radiation at $\lambda_L = 1085$ nm and the pump radiation in the range $\lambda_p = 811\text{--}819$ nm.

The nonlinear frequency conversion is supported by the plasmonic behavior of the NP chain. Recently, it has been reported second harmonic generation enhancement assisted by similar chains of Ag NPs on LiNbO₃ lacking of lasing action (without Nd³⁺ doping).²⁵ As demonstrated, due to the two-photon character of the nonlinear process, the dominant

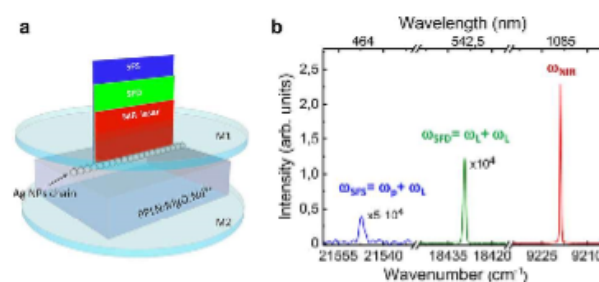


Figure 4. (a) Schematics of the nanoscopically confined radiation generated at the surroundings of a single Ag NPs chain. Lasing features subwavelength confinement in the direction perpendicular to the NP chain. It occurs in a plane perpendicular to the crystal face as imposed by both the 1D NP chain and the Fabry-Pérot resonator. The scheme shows the concurrent emission of lasing, SFD green and SFS blue radiation. The distance between the mirror M1 and M2 is 1 mm. The length of the Ag NP chain illuminated by the pump beam is 2.2 μm . The width of the Ag chain is around 50 nm and the crystal thickness is 800 μm . (b) Spectral distribution of the multiline emission at frequencies ω_L (lasing), $\omega_{\text{SFD}} = 2\omega_L$ (SFD), and $\omega_{\text{SFS}} = \omega_L + \omega_p$ (SFS).

mechanism for the enhancement of the frequency conversion processes is the confinement and enhancement of the near-infrared fundamental electric field (which participates quadratically in the process) at the metal/nonlinear-dielectric interface, which is provided by the metallic chains, as shown in Figure 2c.

Figure 4b shows the spectral distribution of the nanoscopic multiline operation (up to three simultaneous processes) at the immediacy of the metallic chains for a fixed pump wavelength at 811 nm. Here we would like to note that only the NIR line at 1085 nm (the one associated with the stimulated emission) corresponds to a lasing mode. In our experiments, the plasmon-assisted lasing action takes place in a CW operation regime for a single longitudinal mode with a line width of about $\Delta\omega_{\text{NIR}} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$, which is consistent with the upper limit for the quality factor of the optical resonator $Q = 3.5 \times 10^5$. The visible radiation at 542.5 nm and at around 465 nm (largely spaced from the stimulated emission spectral range of the system) are generated by self-frequency conversion of the intracavity lasing at 1085 nm and do not correspond to lasing gain modes. As observed in Figure 4b, the lasing output intensity is about four and 5 orders of magnitude more intense than the green and blue nonlinear radiation, respectively, which could serve as a rough estimation of the nonlinear performance of the device. The results provide the experimental proof of concept of multiline operation from a single plasmon-assisted device. Moreover, they involve monochromatic radiation in three technologically relevant spectral ranges such as blue, green and NIR.

Figure 5a shows the spectrum of the self-frequency doubled green radiation. It is spectrally located at twice the energy of the fundamental laser radiation and presents a line width (fwhm) of $\Delta\omega_{\text{SFD}} = 1 \text{ cm}^{-1}$. This value is consistent with the spectral position and line width of the fundamental laser radiation of the plasmon-assisted solid state-laser ($\Delta\omega_{\text{NIR}} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$). Let us recall that the SFD radiation involves the conversion of two near-infrared lasing photons into a single one of double energy, its line width defined by $\Delta\omega_{\text{SFD}} = 2\Delta\omega_{\text{NIR}} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$, in agreement with the experimental results. The obtained line width is among the narrowest line widths reported for a subwavelength confined frequency conversion process. Most of

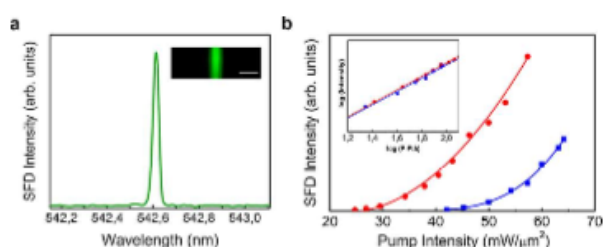


Figure 5. (a) Spectral distribution of the SFD of the nanoscopic NIR lasing at 1085 nm. The inset shows the spatial distribution of the SFD signal obtained around one single Ag NPs chain. The scale bar corresponds to 2 μm . (b) SFD intensity as a function of the pump power for pump polarizations parallel (red circles) and perpendicular (blue squares) to the plasmonic Ag NPs chains. The inset depicts the SFD intensity vs pump power in a log–log representation to evidence the quadratic character of the two photon process. The slope values are 2.12 ± 0.05 and 2.09 ± 0.05 for pump polarization parallel and perpendicular to the Ag NPs chain, respectively.

the published works devoted to plasmon enhanced frequency conversion processes employs femtosecond or picosecond pulsed lasers as optical fundamental radiation, as they provide high peak power values to favor the generation of nonlinear processes.^{34–36} In our work, the high density of fundamental radiation circulating into the cavity when the system is lasing in the NIR, along with the spatial subwavelength confinement in the direction perpendicular to the chains, allows to achieve the energy density values to make the nanoscale frequency conversion possible in a CW regime.

The SFD operation is achieved with a similar subwavelength confined spatial distribution than the fundamental laser radiation. To prove the spatial confinement, the inset in Figure 5a shows the spatial distribution of the integrated SFD radiation in the vicinity of one linear metallic chain. Similar to the NIR laser distribution (Figure 1d), the green emitted SFD radiation shows a nanoscopic linear spatial distribution around the linear plasmonic chains.

Figure 5b shows the output power dependence of the SFD radiation as a function of the incident pump power obtained when the pump beam was polarized parallel (red circles) and perpendicularly (blue squares) to the Ag NPs chain. In both cases the SFD intensity exhibits a quadratic dependence with the incident pump power radiation, according to the two photon character of the SFD parametric process. Indeed, from the log–log plot displayed as an inset in Figure 5b, a slope value of around 2 is obtained for the two orthogonal pumping polarizations. The SFD curves show two different threshold values depending on the polarization of the pump beam (parallel or perpendicular to the plasmonic chain). A lower SFD threshold value is obtained when the pump beam is polarized parallel to the Ag NPs chain, in agreement with the threshold behavior obtained for lasing at 1085 nm, which acts as the fundamental radiation in the frequency conversion process. Additionally, the generated SFD nonlinear radiation oscillates parallel to the plasmonic chains, as the NIR laser oscillation. This feature is consistent with the polarization dependence of the longitudinal plasmonic mode supported by the linear chain.³⁰

The generation of blue light was achieved by SFS of the laser radiation of our hybrid plasmonic/nonlinear solid-state gain system and the pump radiation provided by the tunable CW Ti:sapphire laser. In particular, the SFS process involves the

pump radiation in the spectral region of the $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ Nd^{3+} transition (see Figure 1a) and the laser radiation at 1085 nm. Thus, by tuning the pump radiation across the aforementioned Nd^{3+} transition, it was possible to achieve tunable radiation in the blue region of the electromagnetic spectrum. In our experiments, the pumping wavelength is tuned from 811 to 819 nm (π -polarized absorption spectrum), which leads to tunable SFS radiation in the 464–467 nm spectral range following the spectral distribution intensity of the absorbed pump power (See Figure 6). Similar to the green

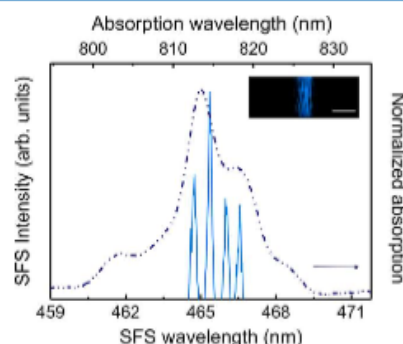


Figure 6. Spectral tunability range obtained by SFS of the fundamental laser radiation at $\lambda_L = 1085$ nm and the pump radiation in the range $\lambda_P = 811$ –819 nm. The SFS process involves the $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ absorption transition of Nd^{3+} ions in LiNbO_3 (dash dotted line). The inset shows the spatially resolved confocal image obtained by integrating the SFS signal around one single Ag NPs chain. The scale bar corresponds to 2 μm .

radiation, the SFS process only takes place in the vicinities of the Ag NPs, where lasing is achieved, and hence, the generated blue radiation is also spatially confined at the nanoscale (see inset in Figure 6a). On the other hand, as in the case of the SFD green radiation, the intensity of the emitted SFS radiation shows a nonlinear variation with the incident pump power and presents a polarization parallel to the Ag nanoparticle chains.

Finally, we would like to mention that due to the rich absorption spectrum of Nd^{3+} ions, lasing can be also obtained by pumping at different optical transitions. Therefore, the possibility of generating nanoscopic radiation in other spectral ranges can be envisaged. For instance, pumping at the $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ and $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ absorption transitions of Nd^{3+} (centered at around 750 and 890 nm, respectively) would allow visible tunable radiation at around 410 and 490 nm, separately.

To summarize, we have demonstrated multiline operation with subwavelength confinement in a hybrid plasmonic/nonlinear solid-state gain media. Plasmon-assisted lasing operation in a four level laser scheme was achieved at 1085 nm through the selective coupling of the highest emission cross-section transition of Nd^{3+} with the localized surface plasmon resonances supported by metallic chains of Ag NPs. By this means, the lasing performance in the near-infrared region is notably improved with respect to previous reports,¹⁴ enabling the simultaneous generation of different self-frequency conversion processes at the nanoscale. Namely, by taking advantage of both the NIR lasing and the nonlinear character of the host crystal, we demonstrate the simultaneous generation of blue, green, and NIR radiation spatially confined in the vicinity of the metallic Ag NPs chain along the direction perpendicular to the chain. The obtained results allow to extend the inherent

advantages of plasmon-assisted solid state lasers (such as chemical and thermal frequency stability) to spectral regions typically covered by semiconductors and organic dyes, being relevant for technological applications in a diversity of fields such as ultrahigh resolution displays, imaging, data storage or ultrahigh density optoelectronic circuitry.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis and Preparation. A Nd^{3+} and MgO codoped periodically poled LiNbO_3 (Nd^{3+} :LNB) crystal was grown by the off-centered Czochralski technique along the *a*-axis.³⁷ Nd^{3+} was incorporated in the form of oxide during the growth and its concentration in the crystal was determined by total-reflection X-ray fluorescence to be 0.4 at % relative to Nb^{5+} . To minimize the photorefractive damage, around 5% MgO was added in the melt. A 0.8 mm thick plate was cut and mechanically polished to laser quality with its main surfaces oriented parallel to the crystallographic *c*-axis (Y-cut).

The plasmonic chains of Ag NPs were formed on the domain walls surfaces of the Nd^{3+} :LNB crystal by means of a photochemical process. The Y-cut crystal plate was immersed in a 0.01 M AgNO_3 solution at 65 °C and illuminated for 10 min with an UV Mercury pen-lamp (UVP model 11SC-1, emission power 5400 $\mu\text{W cm}^{-2}$, main line located at 253.6 nm). Details on the procedure can be found elsewhere.²⁹

Scanning electron microscope (model Philips XL30 SFEG) was used for the morphological characterization of the photodeposited plasmonic structures. The 5 mm long chains of NPs with nearly spherical shape were formed on the domain surface wall. The NPs showed average diameter close to 50 nm and interspacing distances less than 5 nm.

Spectroscopy and Laser Experiments. The polarized optical absorption spectra of Nd^{3+} :LNB were obtained by using a Lambda 1050 Perkin Elmer spectrophotometer. Photoluminescence was analyzed in a laser scanning confocal microscope by using a Ti:sapphire laser as excitation source.

For the laser experiments, a Y-cut ($7 \times 5 \times 0.8$) mm^3 (length \times width \times thickness) Nd^{3+} :LNB plate was placed between two plane-parallel mirrors. In Figure 4a, the mirror M1 was highly reflective ($R > 99.7\%$) at the laser wavelength ($\lambda_L = 1085$ nm) and showed transmittances $T > 95\%$ at the pump wavelength ($\lambda_p = 811\text{--}819$ nm), $T = 40.8\%$ at the SFD wavelength ($\lambda_{\text{SFD}} = 542.5$ nm), and $T = 79.1\%$ at the SFS wavelength (λ_{SFS} around 465 nm). The mirror M2 was coated for high reflection at the pump and laser wavelengths, and showed transmittances $T = 70.2\%$ and $T = 91.7\%$ at the SFD and SFS wavelengths, respectively.

Two 1 mm thick spacers were placed between the mirrors to avoid the contact with the crystal surface. The system was positioned on a two-axis XY motorized platform with 0.2 μm spatial resolution. A tunable CW Ti:sapphire laser (Spectra Physics) was used as excitation source. The pump beam was focused onto the surface of the crystal by an objective lens (20 \times) with a numerical aperture NA = 0.45, resulting in a spot diameter of around 2.2 μm onto the sample. Lasing, SFD and SFS radiations, were collected in backscattering geometry with the same objective lens and directed by an optical fiber to a Peltier-cooled Horiba Synapse CCD connected to a Horiba iHR 550 monochromator.

Numerical Calculations. Near-field simulations were carried out with a commercial implementation of the finite-element method (COMSOL Multiphysics package). Open space in the simulations was mimicked by using perfectly

matched layers and scattering boundary conditions. Periodic boundary conditions were used to simulate the optical response of an infinitely periodic chain of metallic nanoparticles. The dielectric permittivity metallic nanoparticles was modeled following ref 38. A Sellmeier formula was used to model refractive index of the laser crystal.²⁸ The discretization grids in the simulations were refined until a relative numerical error of less than 1% is achieved in all reported results.

The calculated extinction and absorption cross-section were performed by means of the boundary-element method (BEM).^{39,40} In these calculations, we considered a finite set of 15 Ag spherical NPs with diameters of 50 and 70 nm randomly distributed and 2 nm of interspacing distances. Increasing the number of interacting NPs above $N = 15$ does not significantly change the spectral shape of the scattering cross section spectrum, but only its intensity (see details of the dependence with N in the Supporting Information of ref 14). Convergence of the results was achieved with use of two discretization points per nm at each interface between different materials.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: luisa.bausa@uam.es.

ORCID

L. E. Bausá: 0000-0002-8744-213X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Dr. Christos Tserkezis for his valuable contribution with the calculations of the far field extinction and absorption spectra. This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under Projects MAT2013-43301-R, MAT2015-66128-R and MAT2016-76106-R and by Comunidad de Madrid under Grant S2013/MIT-2740.

REFERENCES

- (1) Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Zentgraf, T.; Ma, R. M.; Gladden, C.; Dai, L.; Bartal, G.; Zhang, X. Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature* **2009**, *461*, 629–632.
- (2) Noginov, M. A.; Zhu, G.; Belgrave, A. M.; Bakker, R.; Shalae, V. M.; Narimanov, E. E.; Stout, S.; Herz, E.; Suteewong, T.; Wiesner, U. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature* **2009**, *460*, 1110–1112.
- (3) Hill, M. T.; Marell, M.; Leong, E. S. P.; Smalbrugge, B.; Zhu, Y. C.; Sun, M. H.; van Veldhoven, P. J.; Geluk, E. J.; Karouta, F.; Oei, Y. S.; Nötzel, R.; Ning, C. Z.; Smit, M. K. Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides. *Opt. Express* **2009**, *17*, 11107–11112.
- (4) Ma, R.-M.; Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Bartal, G.; Zhang, X. Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 110–113.
- (5) Bermúdez-Ureña, E.; Tutuncuoglu, G.; Cuerda, J.; Smith, C. L. C.; Bravo-Abad, J.; Bozhevolnyi, S. I.; Fontcuberta i Morral, A.; García-Vidal, F. J.; Quidant, R. Plasmonic Waveguide-Integrated Nanowire Laser. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 747–754.
- (6) Chou, Y. H.; Wu, Y. M.; Hong, K. B.; Chou, B. T.; Shih, J. H.; Chung, Y. C.; Chen, P. Y.; Lin, T. R.; Lin, C. C.; Lin, S. D.; Lu, T. C. High-Operation-Temperature Plasmonic Nanolasers on Single-Crystalline Aluminum. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3179–3186.
- (7) Shangji, G.; Chih-Kang, S. Semiconductor plasmonic nanolasers, current status and perspectives. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79*, 086501.

- (8) Sidiropoulos, T. P. H.; Roder, R.; Geburt, S.; Hess, O.; Maier, S. A.; Ronning, C.; Oulton, R. F. Ultrafast plasmonic nanowire lasers near the surface plasmon frequency. *Nat. Phys.* **2014**, *10*, 870–876.
- (9) Ramezani, M.; Halpin, A.; Fernández-Domínguez, A. I.; Feist, J.; Rodríguez, S. R.-K.; García-Vidal, F. J.; Gómez-Rivas, J. Plasmon-exciton-polariton lasing. *Optica* **2017**, *4*, 31–37.
- (10) Hakala, T. K.; Rekola, H. T.; Väkeväinen, A. I.; Martikainen, J. P.; Nečada, M.; Moilanen, A. J.; Törmä, P. Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 13687.
- (11) Meng, X.; Kildishev, A. V.; Fujita, K.; Tanaka, K.; Shalae, V. M. Wavelength-Tunable Spasing in the Visible. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4106–4112.
- (12) Suh, J. Y.; Kim, C. H.; Zhou, W.; Huntington, M. D.; Co, D. T.; Wasielewski, M. R.; Odom, T. W. Plasmonic Bowtie Nanolaser Arrays. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5769–5774.
- (13) Yang, A.; Hoang, T. B.; Dridi, M.; Deeb, C.; Mikkelsen, M. H.; Schatz, G. C.; Odom, T. W. Real-time tunable lasing from plasmonic nanocavity arrays. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6939.
- (14) Molina, P.; Yraola, E.; Ramírez, M. O.; Tserkezis, C.; Plaza, J. L.; Aizpurua, J.; Bravo-Abad, J.; Bausá, L. E. Plasmon-Assisted Nd^{3+} -Based Solid-State Nanolaser. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 895–899.
- (15) Hill, M. T.; Gather, M. C. Advances in small lasers. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 908–918.
- (16) Lu, Y. J.; Wang, C. Y.; Kim, J.; Chen, H. Y.; Lu, M. Y.; Chen, Y. C.; Chang, W. H.; Chen, L. J.; Stockman, M. I.; Shih, C. K.; Gwo, S. All-Color Plasmonic Nanolasers with Ultralow Thresholds, Autotuning Mechanism for Single-Mode Lasing. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4381–4388.
- (17) Ma, R. M.; Yin, X.; Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Zhang, X. Multiplexed and Electrically Modulated Plasmon Laser Circuit. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5396–5402.
- (18) Wang, D.; Yang, A.; Wang, W.; Hua, Y.; Schaller, R. D.; Schatz, G. C.; Odom, T. O. Band-edge engineering for controlled multi-modal nanolasing in plasmonic superlattices. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 889–894.
- (19) Wang, X. Y.; Wang, Y. L.; Wang, S.; Li, B.; Zhang, X. W.; Dai, L.; Ma, R. M. Lasing Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensing. *Nanophotonics* **2017**, *6*, 472–478.
- (20) Ma, R. M.; Ota, S.; Li, Y.; Yang, S.; Zhang, X. Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 600–604.
- (21) Fang, Y.; Sun, M. Nanoplasmonic waveguides, towards applications in integrated nanophotonic circuits. *Light: Sci. Appl.* **2015**, *4*, e294.
- (22) Ma, R. M.; Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Zhang, X. Plasmon lasers, coherent light source at molecular scales. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 1–21.
- (23) Yraola, E.; Molina, P.; Plaza, J. L.; Ramírez, M. O.; Bausá, L. E. Spontaneous Emission and Nonlinear Response Enhancement by Silver Nanoparticles in a Nd^{3+} -Doped Periodically Poled LiNbO_3 Laser Crystal. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 910–915.
- (24) Zhong, G.; G. Jian, J.; Wu, Z. Measurement of optically induced refractive index damage in lithium niobate doped with different concentrations of MgO . *J. Opt. Soc. Am.* **1980**, *70*, 631–635.
- (25) Gómez-Tornero, A.; Tserkezis, C.; Mateos, L.; Bausá, L. E.; Ramírez, M. O. 2D Arrays of Hexagonal Plasmonic Necklaces for Enhanced Second Harmonic Generation. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605267.
- (26) Fan, T. Y.; Cordova-Plaza, A.; Digonnet, M. J. F.; Byer, R. L.; Shaw, H. J. $\text{Nd:MgO}:\text{LiNbO}_3$ spectroscopy and laser devices. *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, *3*, 140–148.
- (27) Burlot, R.; Moncorgé, R.; Manaa, H.; Boulon, G.; Guyot, Y.; Solé, J. G.; Cochet, M. D. Spectroscopic investigation of Nd^{3+} ion in LiNbO_3 , $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ and LiTaO_3 single crystals relevant for laser applications. *Opt. Mater.* **1996**, *6*, 313–330.
- (28) Gayer, O.; Sacks, Z.; Galun, E.; Arie, A. Temperature and wavelength dependent refractive index equations for MgO -doped congruent and stoichiometric LiNbO_3 . *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2008**, *91*, 343–348.
- (29) Molina, P.; Yraola, E.; Ramírez, M. O.; Plaza, J. L.; de las Heras, C.; Bausá, L. E. Selective Plasmon Enhancement of the $1.08\ \mu\text{m}$ Nd^{3+} Laser Stark Transition by Tailoring Ag Nanoparticles Chains on a PPLN Y-cut. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4931–4936.
- (30) Yraola, E.; Sánchez-García, L.; Tserkezis, C.; Molina, P.; Ramírez, M. O.; Aizpurua, J.; Bausá, L. E. Polarization-selective enhancement of Nd^{3+} photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles. *J. Lumin.* **2016**, *169*, 569–573.
- (31) Cuerda, J.; Rüting, F.; García-Vidal, F. J.; Bravo-Abad, J. Theory of lasing action in plasmonic crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91*, 041118.
- (32) Chang, S. W.; Chuang, S. L. Fundamental Formulation for Plasmonic Nanolasers. *IEEE J. Quantum Electron.* **2009**, *45*, 1014–1023.
- (33) Huang, M.; Chen, Y.; Chen, X. Y.; Huang, Y.; Luo, Z. A. CW blue laser emission by self-sum-frequency-mixing in $\text{Nd}^{3+}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. *Opt. Commun.* **2002**, *208*, 163–166.
- (34) Butet, J.; Brevet, P.-F.; Martin, O. J. F. CW blue laser emission by self-sum-frequency-mixing in $\text{Nd}^{3+}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal. *ACS Nano* **2015**, *9*, 10545–10562.
- (35) Linnenbank, H.; Grynko, Y.; Forstner, J.; Linden, S. Second harmonic generation spectroscopy on hybrid plasmonic/dielectric nanoantennas. *Light: Sci. Appl.* **2016**, *5*, e16013.
- (36) Kolkowski, R.; Szeszko, J.; Dwir, B.; Kapon, E.; Zyss, J. Non-centrosymmetric plasmonic crystals for second-harmonic generation with controlled anisotropy and enhancement. *Laser Photonics Rev.* **2016**, *10*, 287–298.
- (37) Ming, N. B.; Hong, J. F.; Feng, D. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO_3 single crystals. *J. Mater. Sci.* **1982**, *17*, 1663–1670.
- (38) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- (39) García de Abajo, F. J.; Aizpurua, J. Numerical simulation of electron energy loss near inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *56*, 15873.
- (40) García de Abajo, F. J.; Howie, A. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 115418.

Artículo 3

Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser

*David Hernández-Pinilla, Javier Cuerda, Pablo Molina,
Mariola O. Ramírez, Luisa E. Bausá*

ACS Photonics **6**, 2327-2334 (2018)

Spectral Narrowing in a Subwavelength Solid-State Laser

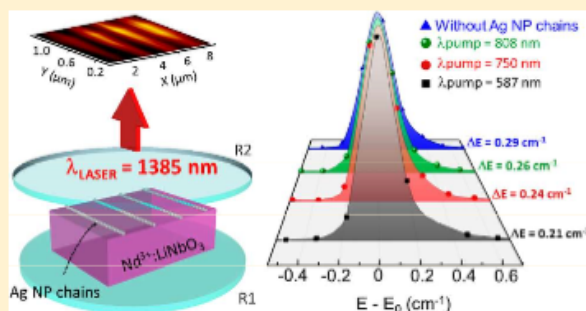
David Hernández-Pinilla, Javier Cuerda, Pablo Molina, Mariola O Ramírez,[✉] and Luisa E. Bausá^{*✉}

Department Física de Materiales, Instituto de Materiales Nicolás Cabrera and Condensed Matter Physics Center (IFIMAC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Madrid, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The association of metallic nanostructures and solid-state gain media has recently led to the emergence of functional platforms for nanolasing with relevant features such as chemical and thermal stability and the absence of photobleaching. In this work, we demonstrate that the incorporation of plasmonic nanoparticle chains on a Nd³⁺-doped solid-state laser platform enables nanoscale laser emission at the technologically relevant spectral region of telecom ($\lambda_e = 1385$ nm), outside the spectral response of the plasmonic resonance of the nanoparticle chains. In addition, we experimentally show that the plasmonic chains improve the monochromaticity of the solid-state laser, thus, attaining spectral narrowing of the laser line by up to 38% depending on the pump wavelength. The effect of the plasmon driven absorption enhancement in the vicinities of the Ag nanoparticle chains is analyzed by tuning the optical pump in a broad spectral range (580–890 nm) at different Nd³⁺ transitions that overlap the spectral response of the longitudinal plasmonic mode of the chain. Theoretical insight shows that the plasmon-induced narrowing of the laser linewidth close to the nanoparticle chains can be related to the modification of the effective pump rate within the active medium, which is produced by the excitation of the localized plasmonic mode. The work constitutes a step forward in the development of high-quality and highly integrated photonic devices featuring narrowband laser emission in ultrasmall volumes operating in a technologically relevant spectral range.

KEYWORDS: plasmonic nanolaser, line narrowing, Nd³⁺ solid-state laser, Ag nanoparticle chains, LiNbO₃



Achieving ultimate control of light at the nanoscale is nowadays the focus of an intense research. Novel applications, such as precise spectroscopies, biological and chemical sensing, optical nanodevices for information and quantum storage, and communication are motivating the search for stable and high-quality photonic devices featuring narrowband laser emission in technologically relevant spectral ranges.

Plasmon-assisted lasers based on the association of optical gain media with metallic nanostructures are central to this aim, since they provide subwavelength confined modes together with reduced physical device dimensions. A diversity of nanolaser designs combining metallic nanostructures with organic dyes or semiconductors media have been reported in the last years.^{1–10}

In this context, solid-state lasers (SSLs) associated with plasmonic nanostructures have demonstrated to act as functional platforms for nanolasing, providing a strong threshold reduction and a significant increase in the slope efficiency for the nanoscale operation with respect to the conventional bulk configuration.¹¹ Moreover, the combination of plasmonic nanostructures with SSLs has given rise to the emergence of new functionalities at nanometric spatial regions, such as dual-wavelength operation in the near-infrared region¹² or simultaneous multiwavelength emission at different spectral

ranges via different parametric frequency conversion processes.¹³ These achievements show the capacity of plasmonic nanostructures to produce drastic modifications in the optical features of SSLs, while keeping their intrinsic advantages such as a high chemical stability and a high thermal frequency stability.

In this work, we go a step further in the search for novel features on plasmon-assisted SSLs. On one side, we demonstrate the possibility to extend the operating wavelength of plasmon-assisted SSLs to a technologically relevant spectral region for telecom (E-band) and bioimaging.^{14,15} On the other hand, we demonstrate that the interaction of plasmonic nanostructures with the active medium can induce a laser linewidth narrowing by up to 38% for lasing operation at the nanoscale.

The interplay of the localized surface plasmon (LSP) modes with the absorption and emission bands of optically pumped gain media dramatically determines the laser performance of a given device at nanometric scale. The most common route exploiting plasmonic nanostructures to achieve optical gain at the nanoscale involves the tuning of the LSP frequency to the emission wavelength of the active medium.^{16,17} However, the

Received: June 10, 2019

Published: August 16, 2019

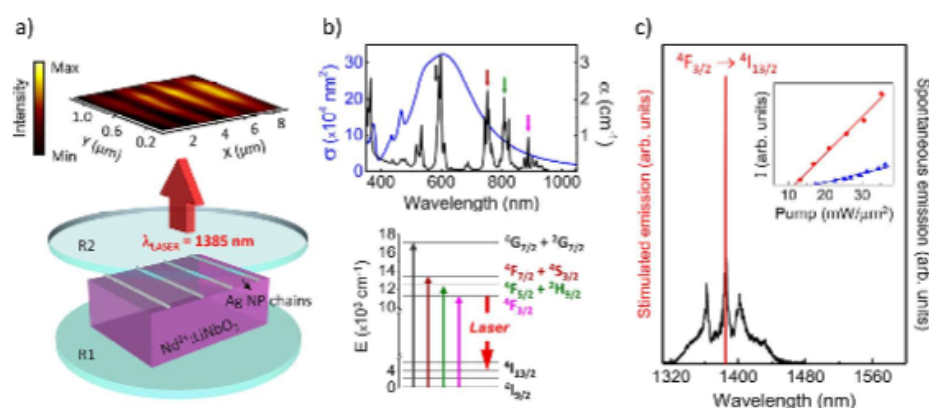


Figure 1. (a) Bottom panel: Schematics of the hybrid-SSL architecture: a Nd³⁺-doped LiNbO₃ crystal on which Ag NP chains were deposited is placed in a FP cavity (bottom panel). Top panel: spatial distribution of the laser intensity of the ⁴F_{3/2}(1) → ⁴I_{13/2}(3) Nd³⁺ transition. Maximum intensity values are achieved in the vicinities of the Ag NP chains. (b) Bottom panel: Nd³⁺ energy level scheme showing the relevant pump and laser transitions. Top panel: Numerically simulated scattering cross-section spectrum of the Ag NP chains for a plane wave polarized along the NP chain (blue line). The absorption spectrum of Nd³⁺-doped LiNbO₃ is represented in black. The wavelengths used for optical pumping are indicated with colored arrows on the spectrum. (c) Spontaneous emission spectrum (black line) and stimulated emission spectrum (red line) associated with the ⁴F_{3/2} → ⁴I_{13/2} Nd³⁺ transition. The inset displays the input-output laser gain curves of the plasmon-assisted nanolaser (red) and that of lasing in the absence of Ag NP chains (blue).

work devoted to analyze the influence of the optical absorption enhancement provided by the plasmonic field on the laser properties is scarce.^{18,19} In this work, we carry out an experimental and a theoretical study on the effect of the absorption enhancement produced by plasmonic Ag nanoparticle (NP) chains in the laser performance of a SSL at the nanoscale. In particular, we experimentally show that the near-field absorption enhancement provided by the plasmonic nanostructures allows the reduction of the laser linewidth with respect to the case of a conventional Nd³⁺-based SSL, thus, attaining a record-narrow laser linewidth for a plasmon-assisted nanolaser. The theoretical insight shows that the reduced linewidth in the vicinities of the NP chains is related to the modification of the effective pumping rate within the active medium, which is produced by the excitation of a localized plasmonic mode.

Our study was carried out in a plasmon-assisted nanolaser consisting of a Nd³⁺-doped LiNbO₃ SSL on which chains of closely spaced metallic NPs were deposited. This system is of particular interest in the context of this work due to several reasons. On one hand, the plasmonic response of the Ag NP chains features a spectrally broad longitudinal plasmonic mode, which exhibits very low damping, and a strong radiative character in the visible and near-infrared spectral range.²⁰ This mode efficiently overlaps a variety of Nd³⁺ absorption bands in which the optical pump can be tuned. Accordingly, the effect of the absorption enhancement on the laser emission linewidth at the nanoscale can be analyzed by studying the influence of the optical pump at different wavelengths inside the spectral response of the LSP.

Regarding the laser emission wavelength, we go a step further in the search for novel features on plasmon-assisted SSLs and demonstrate their operation at 1385 nm. Unlike other Nd³⁺ laser wavelengths associated with different optical transitions,²¹ the Nd³⁺ emission at 1385 nm is located well outside the spectral region of the plasmonic resonance of the NP chain. In this way, it is possible to disentangle the effect of the absorption enhancement on the nanolaser performance.

Finally, due to the relevant electro-optic, acousto-optic and nonlinear properties of LiNbO₃, the use of lithium niobate as a functional platform could afford the integration of nanolasers with additional photonic functions such as intensity modulation, frequency conversion or waveguiding, onto the same optical chip.^{22,23}

The work constitutes a step forward toward the integration of high optical quality emitters with ultrasmall volumes at one of the spectral windows of minimal attenuation of fiber optics, which could be of potential interest for applications including quantum networks, sensing or computing.^{24–26}

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1a shows a schematic representation of the system under study. It consists of a Nd³⁺-doped periodically poled LiNbO₃ laser crystal on in which millimetric long chains of closely spaced Ag NPs were formed via ferroelectric lithography. The fabrication procedures of both the SSL crystal platform and the NP chains are detailed in the [Materials and Methods](#). The average diameter and separation distance of the Ag NPs were 50 and 2 nm, respectively.²⁷ When placed together by a few nanometers, these metallic NPs couple their LSPs, further increasing the electric near-field enhancement in their vicinities with respect to the case of isolated NPs. The spectral response (far field scattering cross-section spectrum) of the Ag NP chain is shown in Figure 1b (blue line) for a plane wave polarized parallel to the chain axis. A broad band centered at the visible spectral region characterizes this longitudinal plasmonic mode of the Ag NP chain. As previously reported, this mode displays a dominant radiative character, with a negligible absorption cross-section compared to the scattering one.¹³ Figure 1b also shows the good overlap between the 4f–4f Nd³⁺ optical absorption bands and the plasmonic response of the Ag NP chain. The different Nd³⁺ transitions used for optical pumping in this work have been marked with colored arrows and identified in the energy level scheme. In our experiments, lasing takes place in a four-level scheme at 1385 nm, outside the spectral response of the

plasmonic chain through the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition, regardless the optical pump wavelength.

For the nanolasing experiments, the hybrid plasmonic-SSL system was placed inside an optical Fabry-Pérot (FP) resonator formed by two plane-parallel mirrors separated around 1 mm. The cavity was formed by mirrors that exhibited high losses at the commonly used $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ laser transition of Nd^{3+} (around $1.06 \mu\text{m}$) and high reflectance at the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition to obtain the required feedback for lasing at 1385 nm. Laser gain experiments were performed by spatially resolved confocal microscopy under optical pump of different Nd^{3+} absorption bands matching the LSP resonance of the Ag NP chain (see Figure 1b). A $20\times$ objective lens ($\text{NA} = 0.45$) was used to focus the pump beam to around $2 \mu\text{m}$ -diameter spot onto the sample. The laser radiation was collected in backscattering geometry with the same objective. In all the experiments, the incoming pump beam was polarized parallel to the plasmonic chain. Figure 1a shows, as an example, the spatial map of lasing intensity obtained under pumping at 808 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2} + ^2H_{9/2}$ Nd^{3+} transition) with a pump power of $30 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$. The spatial distribution of the laser intensity shows maximum values in the vicinities of the Ag NP chains, confirming the subwavelength character of the lasing radiation and the threshold reduction induced by the plasmonic nanostructures with respect to the regions without Ag NP chains. This threshold reduction almost vanishes for a pump beam polarized perpendicular to the chain axis in agreement with previous works.^{11,13} The lasing emission spectrum is depicted in Figure 1c (red line), where it has been superimposed with the spontaneous emission spectrum (black line) for comparison. It is characterized by a sharp peak at $\lambda_e \approx 1385 \text{ nm}$ associated with the $^4F_{3/2}(1) \rightarrow ^4I_{13/2}(3)$ Stark transition of Nd^{3+} ions in LiNbO_3 , and demonstrates the possibility of achieving stable lasing at the nanoscale in the telecom optical E -band from a hybrid plasmonic- LiNbO_3 solid-state multifunctional platform. Similar spatial distributions (subwavelength spatial confinement) of the lasing emission were obtained for all the pumping wavelengths employed in this work.

The lasing performance in the vicinities of the Ag NP chains is shown in the inset of Figure 1c together with that obtained in the absence of plasmonic nanostructures. A significant threshold reduction together with an increase in the slope efficiency were achieved in agreement with the near field confinement produced by the Ag NPs close to the surface of the considered crystal.¹¹

Once nanolasing at 1385 nm has been demonstrated, we analyze the effect of the plasmonic Ag chains on the degree of monochromaticity of the laser emission. To that aim, a comparative analysis between the laser linewidth obtained in the vicinities of the Ag NP chains and the one obtained in regions lacking plasmonic nanostructures has been carried out. Figure 2a shows a detail of the spatial distribution of the integrated lasing intensity at 1385 nm over a micrometric zone that contains five Ag NP chains on the $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ crystal surface. The spatial map has been obtained under pumping at 808 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2} + ^2H_{9/2}$ transition) with a pump power that is above the threshold at both the proximities of the plasmonic Ag NP chains and the bare $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ regions. Therefore, the scanning gain microscopy experiments show lasing in the whole analyzed region, that is, the proximities of the plasmonic Ag NP chains and the bare $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ areas. The regions of maximum intensity correspond to the

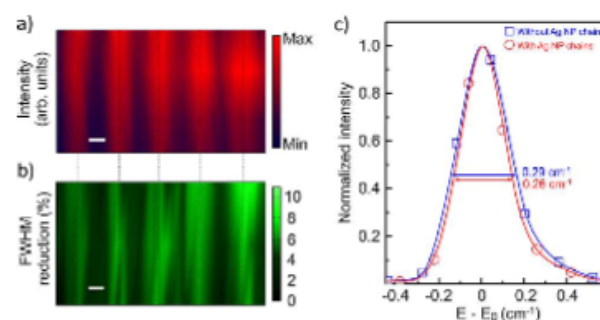


Figure 2. (a) Spatial distribution of the laser emission intensity under pumping at 808 nm from a spatial region containing five Ag NP chains. The maximum intensity occurs in the vicinities of the metallic chains. (b) Spatial distribution of the reduction of the laser linewidth in the same region. The spatial map depicts the percentage of the decrease of the full width at half-maximum (FWHM) with respect to the laser linewidth in the absence of plasmonic chains. The scale bar corresponds to $1 \mu\text{m}$ in both panels. (c) Laser spectra in the presence (red) and in the absence (blue) of the plasmonic chains (red). The zero energy in each spectrum, E_0 , is set at the maximum of the lasing intensity, that is, it equals 7221.8 cm^{-1} ($\lambda_L = 1384.7 \text{ nm}$) and 7224.4 cm^{-1} ($\lambda_L = 1384.2 \text{ nm}$) in the presence and in the absence of the plasmonic chains, respectively.

nanolasing signal around the Ag NP chains, while those of minimum intensity correspond to lasing in the regions lacking the plasmonic chains. The analysis of the laser linewidth in the same area is displayed in Figure 2b. There, the spatial distribution of the laser linewidth reduction with respect to the laser linewidth of the bare regions has been depicted. A good correlation can be established between the spatial maps of Figure 2a,b. As observed, a systematic line-narrowing is achieved in the proximities of the NP chains replicating the spatial distribution of the nanolasing emission. Figure 2c compares the lasing spectra of both configurations. The results provide experimental evidence on the ability of the plasmonic chains to improve the monochromaticity of the SSL. Under the aforementioned conditions, namely, by optical pumping at the low energy side of the plasmonic resonance ($\lambda_p = 808 \text{ nm}$), a reduction of approximately 10% in the laser linewidth is obtained. However, the laser linewidth can be further narrowed by tuning the optical pump wavelength from the sideband toward the maximum of the plasmonic resonance. Figure 3 shows the influence of the pump wavelength, λ_p , on the laser linewidth in the vicinities of the Ag NP chains compared to the laser linewidth obtained in the absence of plasmonic chains. As observed, for the bare configuration the laser linewidth remains constant within the analyzed pump power range when varying the pump wavelength along the different Nd^{3+} absorption bands. This indicates that thermal losses associated with the quantum defect, $\eta_{qd} = \lambda_p/\lambda_e$, do not play a significant role on the laser linewidth. However, under the presence of the plasmonic chain, a systematic decrease of the laser linewidth is observed as the pump wavelength approaches the maximum of the plasmonic response, regardless of the absorption transition of Nd^{3+} employed for pumping. Specifically, the laser linewidth is reduced by 30%, decreasing from 0.29 cm^{-1} (bare configuration) down to 0.21 cm^{-1} when the optical pump is tuned around the maximum of the plasmonic resonance ($\lambda_p = 587 \text{ nm}$). The corresponding lasing spectra are shown in Figure 3b.

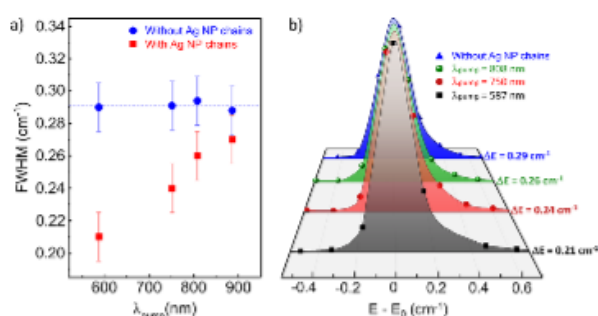


Figure 3. (a) Measured linewidth (FWHM) for plasmon-assisted (red) and bare crystal (blue) laser emission as a function of the pump wavelengths: 886, 808, 750, and 587 nm. In all the cases, the incident power was set to $1.2 \times$ the pump power at threshold ($P/P_{\text{th}} = 1.2$). A gradual reduction of the laser linewidth is observed in the presence of the plasmonic chain as the pump wavelength approaches the maximum of the LSP resonance. (b) Laser spectra for the different studied configurations. The laser spectrum under pumping at 886 nm is not included for the sake of clarity. The zero energy is set at the maximum of the lasing intensity E_0 .

Obtaining physical insight into the fundamental origin of plasmon-induced laser line-narrowing involves evaluating the influence of the Ag NP chains on the FP cavity. To that purpose, we have carried out full-wave linear three-dimensional simulations using the finite element method (FEM) to obtain the near-field profiles of the electromagnetic (EM) fields of the passive cavity mode at the pump and laser wavelengths (see

Materials and Methods). In this way, the responses of both the bare and plasmon-assisted configurations are compared.

Figure 4a displays the near E -field distribution for the plasmon-assisted cavity mode computed at the laser wavelength $\lambda_c = 1385$ nm. As seen, it is characterized by a series of maxima with a regular spacing of $\lambda_c/2n$ (n is the refractive index associated with each medium) along the direction of propagation, as it corresponds to the standing-wave condition provided by the highly reflective mirrors ($R \sim 0.98$).²⁸ In fact, we have confirmed that the plasmon-assisted cavity mode and the bare FP cavity mode at λ_c show very similar E -field profiles. That is, the latter remains practically unaltered by the LSP mode of the chain since the emission wavelength is spectrally located well apart from the influence of the plasmonic mode (see Figure 1b showing the LSP of the NP chain peaking at $\lambda_{\text{LSP}} = 590$ nm). Further, at $\lambda_c = 1385$ nm, the penetration depth of EM fields into the metal is extremely low, preventing the formation of plasma oscillations and, hence, efficient light–matter coupling.²⁹ This suggests that the decay rate of the EM field energy at the laser wavelength is not affected by the plasmonic local field-enhancement nearby the Ag NP chain. Therefore, the temporal confinement of the passive resonator in the presence of Ag NP chains remains practically unchanged from that of the FP cavity.

In contrast, the incorporation of the plasmonic chain introduces a noticeable effect in the near electric field (E -field) distribution at the absorption wavelength due to the excitation of the plasmonic longitudinal mode. Figure 4b shows, as an example, the E -field distribution at the pump

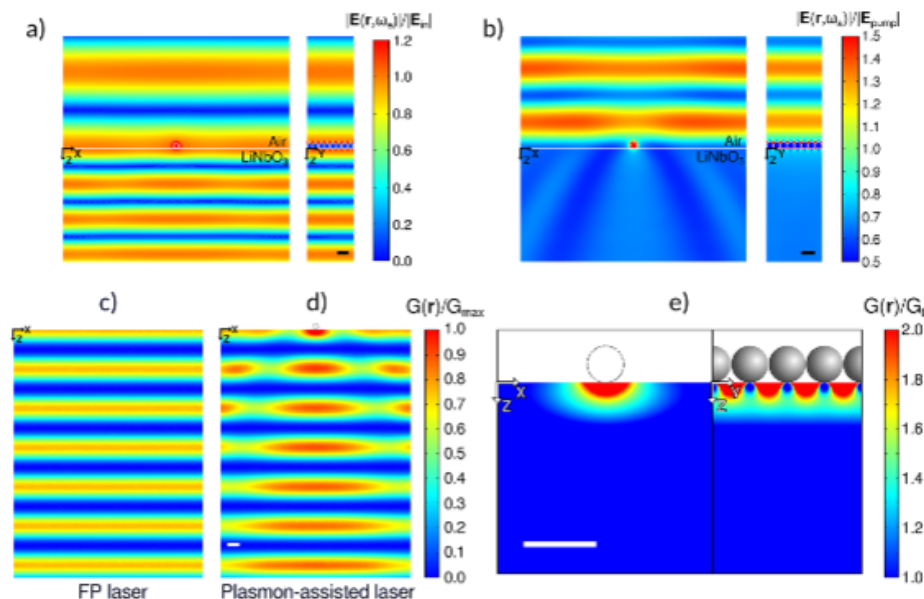


Figure 4. Numerical analysis of the spatial features involved in the optical gain distribution. The choice of the reference system has been made such that the y -axis is parallel to the Ag NP chain and z points toward inside the active medium. (a) Electric field amplitude of the plasmon-assisted FP cavity calculated at the emission frequency $\omega_c = 2\pi c/\lambda_{\text{em}}$ with $\lambda_{\text{em}} = 1385$ nm. The image is normalized to the maximum field amplitude of the input FP mode, $|E_{\text{in}}|$. The E -field of the plasmon-assisted cavity mode is similar to that of the bare FP cavity mode at λ_c . (b) Electric field amplitude (normalized to a TE polarized wave polarized propagating downward with amplitude $|E_{\text{pump}}|$), calculated at the absorption frequency $\omega_a = 2\pi c/\lambda_a$ with $\lambda_a = 808$ nm. (c) Optical gain spatial distribution (i.e., the product of the electric intensity profiles, $|E_a(r)|^2$ and $|E_c(r)|^2$) for the case of the bare FP cavity. (d) Optical gain spatial distribution of the plasmon-assisted configuration (product of the electric intensity profiles $|E_a(r)|^2$ and $|E_c(r)|^2$ displayed at the panels (b) and (a), respectively). The value of G_{max} is given by the maximum value of the optical gain found for this configuration. (e) Close-up panels of the optical gain distribution showed in panel (d). G_{th} corresponds to the maximum value of panel (c). The size of the scale bar is 100 nm in all the panels.

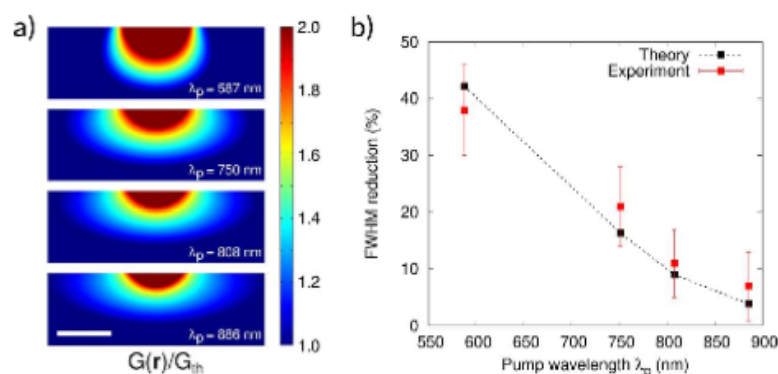


Figure 5. (a) Simulations of the optical gain spatial distribution of the plasmon-assisted laser at different pump wavelengths: 587, 750, 808, and 886 nm. The minimum of the scale has been fixed to the maximum of the bare laser mode at each corresponding wavelength. The size of the scale bar is 50 nm. The confinement, as well as the field enhancement, increases as the pump wavelength approaches the spectral maximum of the plasmonic resonance ($\lambda_{LSP} \approx 590$ nm). (b) FWHM reduction of the laser line obtained from the semianalytical theory (black squares) and from experimental measurements (red squares) at the considered pump wavelengths.

wavelength of $\lambda_a = 808$ nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ Nd^{3+} transition). On one hand, the plasmonic chain leads to the subwavelength spatial confinement of the E -field around the Ag NP chain. On the other hand, the interaction of the LSP mode with the pump radiation leads to a diffractive pattern in the LiNbO_3 crystal. This spatial nonuniformity of the E -field inside the gain medium, together with the high field-confinement associated with the plasmonic localized mode of the chain results in an improved pump efficiency, which allows a higher effective gain to be delivered to the lasing mode with respect to that provided by the active medium in the absence of Ag NPs.

The pump rate that is effectively transferred (via the active medium) to the lasing mode is given by the following expression: $R_p = K_a \int V_a d^3r |E_a(r)|^2 |E_e(r)|^2$, where $|E_a(r)|$ are the E -field distributions at the absorption and emission frequencies, respectively, and $K_a = \epsilon_0 n_{\text{LiNbO}_3} \sigma_a / (\hbar \omega_a \int V_a d^3r |E_e(r)|^2)$, where ϵ_0 and c are the dielectric permittivity and the speed of light in vacuum, n_{LiNbO_3} is the refractive index of the LiNbO_3 medium, σ_a represents the absorption cross section of the Nd^{3+} ions in LiNbO_3 , $\omega_a = 2\pi c/\lambda_a$ is the absorption angular frequency, and V_a denotes the active medium volume.²⁸ Hence, in order to compute the pump efficiency enabled by the plasmonic chain compared to the case of the bare configuration, one must evaluate the spatially dependent quantity $G(r) = |E_a(r)|^2 |E_e(r)|^2$, which is identified as the optical gain distribution inside the active medium.²⁸ Figure 4c shows the optical gain spatial distribution for the case of the bare FP cavity (i.e., in the absence of plasmonic chains). A regular laser emission pattern is found as a result of both the fringes of the FP cavity mode arising at $\lambda_c = 1385$ nm and the uniform intensity profile created by the pump field in the absence of Ag NP chain.

Conversely, the effect of the plasmonic Ag NP chain on the pump field distribution is responsible for a more complex pattern on the gain profile due to the efficient excitation of the longitudinal LSP of the chain. As observed in Figure 4d, the optical gain spatial distribution of the plasmon-assisted configuration is a combination of the diffraction features shown in Figure 4b, modulated by the regular FP fringes that dominate the cavity mode of Figure 4a. This nanoscale-assisted mechanism at the absorption frequency results in an optical gain spatial distribution highly localized in a region close to the Ag NP chain, which decays with depth into the active medium.

In addition, the presence of the plasmonic Ag NP chain leads to the lateral confinement of the pump beam below the chain, which explains the confinement of laser emission along the Ag NP chains in agreement with the experiments (see Figure 1a, top panel). Figure 4e displays a rescaled map of Figure 4d, in which the minimum is fixed to the maximum of Figure 4c. By these means, we isolate the influence of the Ag NP chain noticing that the main contribution to the optical gain that enables lasing action from the vicinities of the Ag NP chain is characterized by a single high local-field intensity area close to the LiNbO_3 surface. In fact, the simulations reveal the hybrid photonic-plasmonic performance of the laser resulting from both the excitation of a LSP mode of the plasmonic chain at the absorption wavelength and the feedback imposed by the cavity mirrors.

As verified experimentally, exploiting the available absorption bands of the $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ platform that overlap the longitudinal plasmonic mode (see Figure 1b), allows for further improvement of the lasing performance. The optical gain profile near the crystal surface is represented in Figure 5a for different pump wavelengths. As shown, decreasing the pump wavelength from $\lambda_a = 886$ to 587 nm causes a further enhancement of the optical gain in the vicinities of the plasmonic nanostructures, in agreement with the spectral response of the longitudinal plasmonic mode of the Ag NP chains. This result is also accompanied by a higher degree of confinement, leading to nanolaser emission from an increasingly ultrasmall volume.

Figure 5b (red points) depicts the experimental values of the laser linewidth narrowing as a function of the pump wavelength, obtained as a ratio of the corresponding bare and plasmon-assisted laser linewidths from Figure 3a. A monotonic decrease in the laser linewidth is obtained as the pump wavelength is tuned into the plasmonic resonance. On the other hand, for the pump power range employed in our work (from 0 to about twice the pump power at threshold), we did not observe any significant variation on the measured laser linewidth, thus, indicating that laser narrowing is mainly due to the increasingly shrinking gain confinement (see Figure S1 in the Supporting Information).

In order to quantitatively address this dependence of linewidth narrowing on the pump wavelength, we implemented a semianalytical simple theory based on a laser rate-

equation analysis. Within our approach, the fundamental laser performance of our photonic-plasmonic cavity relies on the temporal confinement (through the quality factor of the passive resonator Q) on the spatial field confinement (through the energy confinement factor of the cavity mode, Γ) and on the pumping rate R_p , which, as discussed, accounts for the influence of the plasmonic chain at the pumping energy. In particular, we found that the laser linewidth for high enough pump power is given by $(\Delta\nu)_{\text{laser}} = \xi/Q^2\Gamma R_p$ (see [Materials and Methods](#)), where ξ is a factor that contains the quantities related to the active medium. As computed from the simulations of [Figure 4a](#) the Q -factor of the passive bare FP resonator does not differ significantly from that obtained for the plasmonic-assisted FP cavity ($Q \sim 10^5$ at the laser wavelength). On the other hand, since the E -field distribution of the cavity mode at $\lambda_e = 1385$ nm is not influenced by the presence of the plasmonic NP chain (see [Figure 4a](#)), we also obtained similar values for the energy confinement factor. Overall, these results point out that the FP mode sustained by the passive cavity at $\lambda_e = 1385$ nm is not affected by the longitudinal LSP mode of the plasmonic chain. In contrast, the presence of the Ag NP chain strongly affects the absorption within the active medium resulting in a higher effective pumping rate (see [Figure 4b,d](#)). This causes a lower threshold oscillation of the plasmonic-assisted laser cavity, as compared to the bare laser operation (see inset of [Figure 1c](#)). Using the expression above, we find that the ratio of the laser linewidth of the plasmon-assisted cavity $(\Delta\nu)_{\text{pl}}$ to that of the bare laser $(\Delta\nu)_{\text{b}}$ yields $(\Delta\nu)_{\text{b}}/(\Delta\nu)_{\text{pl}} \approx R_p^{\text{pl}}/R_p^{\text{b}}$. We obtained the effective pumping rate accumulated for the plasmon-assisted laser by spatially integrating the optical gain of [Figure 5a](#) over the active medium region in which the plasmon-assisted laser takes place. For the bare laser operation we integrated over the portion of the active medium in which the critical population inversion, needed for lasing, is achieved (see [Supporting Information and Figure S2](#)).

[Figure 5b](#) (black squares) shows the calculated values of the linewidth reduction for different values of λ_p . We found increasing values of the effective pumping rate with decreasing pump wavelength for the plasmon-assisted architecture, while we obtained approximately constant values for the bulk laser operation, accounting for the observed reduction of the nanolasing linewidth shown in [Figure 3](#). The excellent quantitative agreement of our theoretical model with the experimental results ([Figure 5b](#), red squares with error bars) corroborates that plasmon-enhanced pumping is the main physical mechanism behind the observed narrowband lasing action at the nanoscale.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

To summarize, we have extended the operation of a plasmon-assisted SSL to the technologically relevant E telecom band, with nanolasing emission at $\lambda_e = 1385$ nm. The subwavelength confinement results into an improved laser performance with respect to the standard bulk operation featuring, among others, an improved monochromaticity of the laser linewidth. Further, unlike most of previous works related to plasmonic nanolasing, in our case, the lasing transition is spectrally located well outside the spectral response of the plasmonic nanostructures, thus, allowing to isolate the influence of the absorption enhancement on the nanolasing performance. By tuning the pumping wavelength into the longitudinal plasmonic mode sustained by Ag chains, we demonstrate a monotonic

narrowing of the spectral linewidth, attaining a record laser linewidth of about 0.2 cm^{-1} for a plasmonic nanolaser. The results are explained in terms of the increasing values of the effective pumping rate when the optical absorption is tuned from the sideband toward the maximum of the plasmonic resonance allowing nanolaser operation with increasingly spatial confinement in ultrasmall volumes. The results are demonstrated by using a widely used optoelectronic material LiNbO_3 , which offers multifunctionality to the nanolasing device. Nevertheless, due to the fundamental nature of the nanoscale amplifying mechanism, we expect that our conclusions may be generalized to other plasmon-assisted laser configurations involving a wide variety of optically active materials. The work constitutes a step toward the development of high-quality multifunctional integrated photonic nanodevices featuring narrowband laser emission in ultrasmall volumes and operating at technologically relevant spectral ranges. The potential applications include the fields of information and quantum storage, sensing, telecommunications, optical circuitry, and bioimaging.

MATERIALS AND METHODS

Sample Preparation. The plasmonic Ag NP chains were formed via ferroelectric lithography on the polar surface of a 0.7 mm thick Nd^{3+} -doped periodically poled LiNbO_3 (PPLN) crystal. The Nd^{3+} concentration in the crystal was 0.1 at% relative to Nb^{5+} . The plasmonic nanostructures were obtained by illuminating the PPLN crystal at 253.6 nm with an UV Mercury lamp for 10 min at 65°C while the crystal was immersed in a 0.01 M AgNO_3 solution. More details on the crystal, on the photodeposition process, and on the resultant Ag NP chains can be found elsewhere.³⁰

Laser Experiments. Laser experiments were performed in a laser scanning confocal microscope by means of a 20 \times objective lens ($\text{NA} = 0.45$). The pumping beam consisted of a laser beam polarized parallel to the plasmonic chain, which impinges only on the central part of the objective lens, covering a surface <20% of the lens. Thus, the presence of out-of-plane components that could come from the objective lens is minimized. The system was provided with a two axis XY motorized platform with 0.2 μm spatial resolution. A cw laser emitting at 587 nm (Genesis MX STM, Coherent) and a cw-Ti:sapphire laser (Spectra Physics; tuned at 750, 808, and 886 nm) were used as excitation sources. Stimulated and spontaneous emission were collected in backscattering geometry. A Horiba iHR 550 monochromator and a cryogenic-cooled InGaAs Symphony II were used for detection. During the lasing experiments, the crystal was placed in a FP resonator formed by two identical plane-parallel mirrors. Both input (R_1) and output (R_2) mirrors were highly reflective ($R \sim 0.98$) at the laser wavelength ($\lambda_e = 1385$ nm) and displayed a high transmittance ($T > 75\%$) at the pump wavelengths.

Semianalytical Theory. In order to obtain a theoretical prediction of the plasmon-assisted laser linewidth narrowing, we implement a simple semianalytical theory based on the following rate equations:^{31,32}

$$\frac{dn}{dt} = R_p - R_{\text{nr}}(n) - R_{\text{sp}}(n) - R_{\text{st}}(n)s \quad (1)$$

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{s}{\tau_p} + \Gamma R_{\text{st}}(n)s + \Gamma\beta_{\text{sp}}R_{\text{sp}}(n) \quad (2)$$

where n is the population inversion density at the lasing transition and s is the emitted photon density; $R_{nr} = n/\tau_{21}^{nr}$ is the nonradiative decay rate, and $R_{sp} = n/\tau_{21}^{sp}$ is the spontaneous emission decay-rate, with $\tau_{21}^{nr} = \tau_{21}^{sp}\beta_{sp}/(1 - \beta_{sp})$, where the β_{sp} factor determines the degree of coupling of the spontaneous emission to the lasing mode,³³ and $\tau_{21}^{sp} = 100$ μ s is the spontaneous emission lifetime of the considered laser transition.³⁴ $R_{st} = \nu_g g(n)$ is the stimulated emission decay rate, with ν_g being the material group velocity of the active medium, and the gain coefficient $g(n)$ is given by $g(n) = \sigma_e n$, where $\sigma_e = 2 \times 10^{-20}$ cm^2 is the emission cross-section of the active medium.³⁵

From eq 2, it can be seen that the stimulated emission balances the losses of the cavity without gain, given by the photon lifetime $\tau_p = Q/\omega_e$, with Q being the quality factor of the passive resonator and ω_e is the emission frequency of the active medium. Hence, we can define the active cavity lifetime τ'_p as³⁶

$$\frac{1}{\tau'_p} = \frac{1}{\tau_p} - \Gamma R_{st}(n) \quad (3)$$

Under cw pumping and above the lasing threshold, the system is expected to reach a steady-state for long times. Therefore, setting $ds/dt = 0$ in eq 2, we obtain the following expression for the laser linewidth (FWHM):

$$(\Delta\nu)_{\text{laser}} = \frac{1}{2\pi\tau'_p} = \frac{\Gamma\beta_{sp}n_{ss}}{2\pi\tau_{21}^{sp}s_{ss}} \quad (4)$$

where s_{ss} is the photon density in the steady-state. The steady-state population inversion density n_{ss} can be derived similarly, by fixing $dn/dt = 0$ in eq 1. Substituting the resulting steady-state expressions with $\beta_{sp} \ll 1$ (which, in general, is true for solid-state lasers) in eq 4 yields

$$(\Delta\nu)_{\text{laser}} = \frac{\beta_{sp}}{2\pi\tau_{21}^{sp}} \left(\frac{\tau_{21}}{\tau_p} \right) \frac{1}{(R_p/R_p^{\text{th}}) - 1} \quad (5)$$

where the threshold pump rate is given by $R_p^{\text{th}} = (\tau_p\tau_{21}\Gamma\nu_g\sigma_e)^{-1}$, with $\tau_{21}^{-1} = (\tau_{21}^{sp})^{-1} + (\tau_{21}^{nr})^{-1}$.

If we assume that the laser is well above the threshold $R_p \gg R_p^{\text{th}}$, the relation above is further simplified, yielding a limiting case that allows identifying the main features responsible for laser linewidth narrowing:

$$(\Delta\nu)_{\text{laser}} = \frac{\xi}{Q^2\Gamma R_p} \quad (6)$$

where $\xi = (\beta_{sp}\omega_e^2)/(2\pi\tau_{21}^{sp}\nu_g\sigma_e)$ is a factor that contains the quantities related to the active medium.

Numerical Calculations. Using the finite element method (FEM),³⁷ we carried out eigenmode simulations to determine the FP modes of a realistic cavity with planar parallel mirrors ($R_{1,2} \approx 0.98$). The modeled cavity is divided in two sections by a planar interface, which is parallel to the mirrors. The first section has a length of 0.3 mm and a refractive index of $n_a = 1$, corresponding to air, while the second section, of 0.7 mm, corresponds to the LiNbO₃ substrate, with $n_{\text{LiNbO}_3} = 2.2$. Using these parameters, we found a set of longitudinal modes around the laser frequency of interest, in full agreement with the mode-spacing predicted by the standard theory of lasers.²⁸ In particular, this system displays a longitudinal mode for $\lambda_e \approx 1385$ nm, and the corresponding spatial distribution of the

electric field intensity is characterized by the typical interference fringes of FP modes, closely following the relation $|\mathbf{E}_e(z)|^2 \sim \cos^2(nk_0z)$, with $k_0 = 2\pi/\lambda_e$ and n being the refractive index of each medium.

In addition, in order to calculate the optical gain profiles and effective pump rate of the hybrid FP-plasmonic laser cavity, we carried out frequency-domain calculations using FEM. To that purpose, we simulated a three-dimensional system consisting of an air/LiNbO₃ interface, as described above, with a plasmonic chain on top of the LiNbO₃. The plasmonic chain is composed of Ag nanospheres of 50 nm, separated from one another by a 2 nm gap. Ag optical response is fitted to a conventional Drude-Lorentz frequency-dependent model.³⁸ The modeled plasmonic chain consists of 21 NPs. We checked numerically that the addition of more NPs does not affect our results, thus, capturing the physics of the realistic system.

Given that the waist of the Gaussian beam of the used confocal microscope is much higher than the typical nanoparticle size, the frequency domain simulations at each considered wavelength λ_p are performed by modeling the pump as a plane wave polarized along the NP chain, impinging normally onto the LiNbO₃ surface. On the other hand, we used the FP eigenmode found at $\lambda_e = 1385$ nm, as described above, as an input to obtain the response of the system at the laser emission frequency. The results of these simulations provide the electric field profiles at the absorption and at the emission frequency, $|\mathbf{E}_{a,e}(\mathbf{r})|$, that allow calculating the pumping rate and, thus, as discussed in the main text, the theoretical linewidth narrowing of the plasmon-assisted configuration.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsp Photonics.9b00836.

Laser linewidth versus pump power; Calculation of the effective pump rate for bulk laser operation (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: luisa.bausa@uam.es.

ORCID

Mariola O Ramírez: 0000-0002-1233-1769

Luisa E. Bausá: 0000-0002-8744-213X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation under Project MAT2016-76106-R and Comunidad de Madrid under Grant S2013/MIT-2740. D.H.P. acknowledges Grant FPI BES-2014-067586 from the Spanish Government. The authors acknowledge the contribution of Dr. C. Tserkezis for his calculations of the far-field response of the Ag nanostructures and Dr. J. L. Plaza for the laser crystal growth. L.E.B. and M.O.R. also acknowledge financial support from the Spanish Government, through The "María de Maeztu" Programme for Units of Excellence in R&D (MDM-2014-0377).

REFERENCES

- (1) Noginov, M. A.; Zhu, G.; Belgrave, A. M.; Bakker, R.; Shalae, V. M.; Narimanov, E. E.; Stout, S.; Herz, E.; Suteewong, T.; Wiesner, U. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature* **2009**, *460*, 1110–1112.
- (2) Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Zentgraf, T.; Ma, R.-M.; Gladden, C.; Dai, L.; Bartal, G.; Zhang, X. Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature* **2009**, *461*, 629–632.
- (3) Ma, R.-M.; Oulton, R. F.; Sorger, V. J.; Bartal, G.; Zhang, X. Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 110–113.
- (4) Lu, Y.-J.; Wang, C.-Y.; Kim, J.; Chen, H.-Y.; Lu, M.-Y.; Chen, Y.-C.; Chang, W.-H.; Chen, L.-J.; Stockman, M. I.; Shih, C.-K.; Gwo, S. All-Color Plasmonic Nanolasers with Ultralow Thresholds: Autotuning Mechanism for Single-Mode Lasing. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4381–4388.
- (5) Hill, M. T.; Gather, M. C. Advances in small lasers. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 908–918.
- (6) Yang, A.; Hoang, T. B.; Dridi, M.; Deeb, C.; Mikkelsen, M. H.; Schatz, G. C.; Odom, T. W. Real-time tunable lasing from plasmonic nanocavity arrays. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6939–6945.
- (7) Hakala, T. K.; Rekola, H. T.; Väkeväinen, A. I.; Martikainen, J. P.; Nečada, M.; Moilanen, A. J.; Törmä, P. Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 13687–13693.
- (8) Zhu, W. Q.; Xu, T.; Wang, H. Z.; Zhang, C.; Deotare, P. B.; Agrawal, A.; Lezec, H. J. Surface plasmon polariton laser based on a metallic trench Fabry-Perot resonator. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, No. e1700909.
- (9) Wang, D.; Yang, A.; Wang, W.; Hua, Y.; Schaller, R. D.; Schatz, G. C.; Odom, T. W. Band-edge engineering for controlled multimodal nanolasing in plasmonic superlattices. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 889–895.
- (10) O Ramírez, M.; Molina, P.; Gómez-Tornero, A.; Hernández-Pinilla, D.; Sánchez-García, L.; Carretero-Palacios, S.; Bausá, L. E. Hybrid Plasmonic–Ferroelectric Architectures for Lasing and SHG Processes at the Nanoscale. *Adv. Mater.* **2019**, 1901428.
- (11) Molina, P.; Yraola, E.; Ramirez, M. O.; Tserkezis, C.; Plaza, J. L.; Aizpurua, J.; Bravo-Abad, J.; Bausá, L. E. Plasmon-Assisted Nd³⁺-Based Solid-State Nanolaser. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 895–899.
- (12) Sánchez-García, L.; Ramírez, M. O.; Solé, R. M.; Carvajal, J. J.; Díaz, F.; Bausá, L. E. Plasmon-induced dual-wavelength operation in a Yb³⁺ laser. *Light Sci. Appl.* **2019**, *8*, 14.
- (13) Hernandez-Pinilla, D.; Molina, P.; de las Heras, C.; Bravo-Abad, J.; Bausá, L. E.; Ramirez, M. O. Multiline Operation from a Single Plasmon-Assisted Laser. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 406–412.
- (14) Dawson, J. W.; Kiani, L. S.; Pax, P. H.; Allen, G. S.; Drachenberg, D. R.; Khitrov, V. V.; Chen, D.; Schenkel, N.; Cook, M. J.; Crist, R. P.; Messerly, M. J. E-band Nd³⁺ amplifier based on wavelength selection in an all-solid micro-structured fiber. *Opt. Express* **2017**, *25*, 6524–6538.
- (15) Fothergill, S. M.; Joyce, C.; Xie, F. Metal enhanced fluorescence biosensing: from ultra-violet towards second near-infrared window. *Nanoscale* **2018**, *10*, 20914–20929.
- (16) Meng, X.; Kildishev, A. V.; Fujita, K.; Tanaka, K.; Shalae, V. M. Wavelength-Tunable Spasing in the Visible. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4106–4112.
- (17) Hua, Y.; Fumani, A. K.; Odom, T. W. Tunable Lattice Plasmon Resonances in 1D Nanogratings. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 322–326.
- (18) Suh, J. Y.; Huntington, M. D.; Kim, C. H.; Zhou, W.; Wasielewski, M. R.; Odom, T. W. Extraordinary Nonlinear Absorption in 3D Bowtie Nanoantennas. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 269–274.
- (19) Deeb, C.; Guo, Z.; Yang, A.; Huang, L.; Odom, T. W. Correlating Nanoscopic Energy Transfer and Far-Field Emission to Unravel Lasing Dynamics in Plasmonic Nanocavity Arrays. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1454–1459.
- (20) Yraola, E.; Sánchez-García, L.; Tserkezis, C.; Molina, P.; Ramirez, M. O.; Aizpurua, J.; Bausá, L. E. Polarization-selective enhancement of Nd³⁺ photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles. *J. Lumin.* **2016**, *169*, 569–573.
- (21) Kaminski, A. A. *Laser Crystals: Their Physics and Properties*; Springer Verlag: Berlin, 1990.
- (22) Boes, A.; Corcoran, B.; Chang, L.; Bowers, J.; Mitchell, A. Status and Potential of Lithium Niobate on Insulator (LNOI) for Photonic Integrated Circuits. *Laser Photonics Rev.* **2018**, *12*, 1700256.
- (23) White, D.; Branny, A.; Chapman, R. J.; Picard, R.; Brotons-Gisbert, M.; Boes, A.; Peruzzo, A.; Bonato, C.; Gerardot, B. D. Atomically-thin quantum dots integrated with lithium niobate photonic chips. *Opt. Mater. Express* **2019**, *9*, 441–448.
- (24) Zhong, T.; Kindem, J. M.; Bartholomew, J. G.; Rochman, J.; Craiciu, I.; Miyazono, E.; Bettinelli, M.; Cavalli, E.; Verma, V.; Nam, S. W.; Marsili, F.; Shaw, M. D.; Beyer, A. D.; Faraon, A. Nanophotonic rare-earth quantum memory with optically controlled retrieval. *Science* **2017**, *357*, 1392–1395.
- (25) Zhong, T.; Kindem, J. M.; Miyazono, E.; Faraon, A. Nanophotonic coherent light–matter interfaces based on rare-earth-doped crystals. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8206–8211.
- (26) Wang, X.-Y.; Wang, Y.-L.; Wang, S.; Li, B.; Zhang, X.-W.; Dai, L.; Ma, R.-M. Lasing Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensing. *Nanophotonics* **2017**, *6*, 472–478.
- (27) Yraola, E.; Molina, P.; Plaza, J. L.; Ramirez, M. O.; Bausá, L. E. Spontaneous Emission and Nonlinear Response Enhancement by Silver Nanoparticles in a Nd³⁺-Doped Periodically Poled LiNbO₃ Laser Crystal. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 910–915.
- (28) Svelto, O. *Principles of Lasers*, 5th ed.; Springer: New York, 2010.
- (29) Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer: Berlin, 2007.
- (30) Molina, P.; Yraola, E.; Ramirez, M. O.; Plaza, J. L.; de las Heras, C.; Bausá, L. E. Selective Plasmon Enhancement of the 1.08 μ m Nd³⁺ Laser Stark Transition by Tailoring Ag Nanoparticles Chains on a PPLN Y-cut. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4931–4936.
- (31) Cuerda, J.; Rüting, F.; García-Vidal, F. J.; Bravo-Abad, J. Theory of lasing action in plasmonic crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Phys.* **2015**, *91*, 041118.
- (32) Chang, S.; Chuang, S. L. Fundamental Formulation for Plasmonic Nanolasers. *IEEE J. Quantum Electron.* **2009**, *45*, 1014–1023.
- (33) Francs, G. C. d.; Barthes, J.; Bouhelier, A.; Weeber, J. C.; Dereux, A.; Cuche, A.; Girard, C. Plasmonic Purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. Implications for addressing and controlling optical nanosources. *J. Opt.* **2016**, *18*, 094005.
- (34) Burlot, R.; Moncorge, R.; Manaa, H.; Boulon, G.; Guyot, Y.; Sole, J. G.; Cochet-Muchy, D. Spectroscopic investigation of Nd³⁺ ion in LiNbO₃, MgO:LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals relevant for laser applications. *Opt. Mater.* **1996**, *6*, 313–330.
- (35) Fan, T. Y.; Cordovaplaza, A.; Digonnet, M. J. F.; Byer, R. L.; Shaw, H. J. Nd-MgO-LiNbO₃ spectroscopy and laser devices. *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, *3*, 140–148.
- (36) Coldren, L. A. *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*; John Wiley: New York, 2012.
- (37) We used the commercial software Comsol Multiphysics, 4.3.
- (38) Rodrigo, S. G.; García-Vidal, F. J.; Martín-Moreno, L. Influence of material properties on extraordinary optical transmission through hole arrays. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 075401.

SUPPORTING INFORMATION

Spectral Narrowing in a Subwavelength Solid-State Laser

David Hernández-Pinilla, Javier Cuerda, Pablo Molina, Mariola O Ramírez and Luisa E. Bausá*

*Department Física de Materiales, Instituto de Materiales Nicolás Cabrera and Condensed Matter
Physics Center (IFIMAC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Madrid, Spain*

e-mail: luisa.bausa@uam.es

Number of pages: 4

Number of figures: 2

1. Laser Linewidth vs Pump Power

Figure S1 shows the experimental laser linewidth as a function of the pump parameter, r , defined as the ratio of the pump power and threshold pump power (P/P_{th}) for a pumping wavelength of 750 nm. The results shows that, for the pump power range employed in our work (from 0 to about twice the pump power at threshold), the measured laser linewidth remains constant within the experimental error. Similar results were obtained when tuning the pump at other wavelengths in the 580-890 nm spectral range.

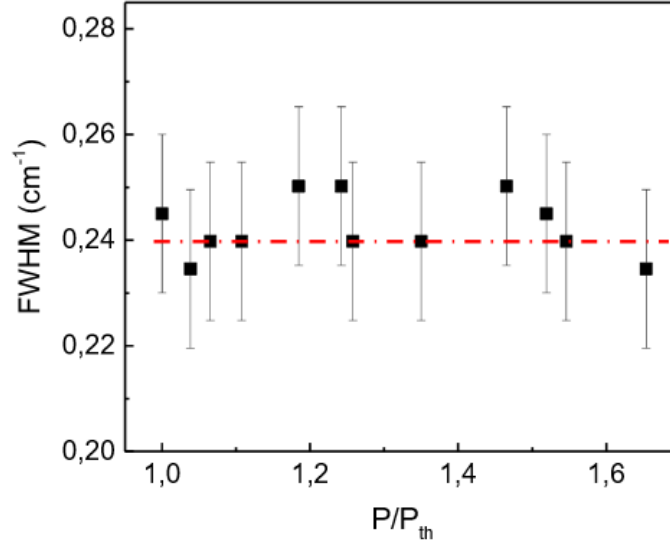


Figure S1: Laser linewidth vs pumping power. Evolution of the laser linewidth (Full Width at Half Maximum) as a function of the pump parameter, r , defined as the ratio of the pump power and threshold pump power (P/P_{th}). The 1.3 μm laser spectra were recorded at the immediacy of the metallic chains for a pumping wavelength tuned at $\lambda = 750$ nm. The dashed red line is a guide to the eye.

2. Calculation of the Effective Pump Rate for Bulk Laser Operation

Here, we describe the calculation of the effective pump rate for the case of bulk laser operation. The experimental setup makes use of a confocal microscope to pump the samples at the considered absorption bands of the $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ platform. This pump mechanism can be accurately modeled as a Gaussian beam (fundamental mode, TEM_{00}). The normalized intensity of the pump beam can be written as:

$$|E_a(\mathbf{r})|^2 = E_0^2 \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2(z)} \right) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \exp(-\alpha z) \quad (1)$$

where E_0 is the input field intensity, $\alpha=3 \text{ cm}^{-1}$ is the measured attenuation coefficient of the Nd^{3+} medium, r is the radial coordinate, and z follows the direction of propagation of the beam. The beam waist $w(z)$ depends on z as:

$$w(z) = w_p \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (2)$$

where: $w_p = 1.22\lambda_p/NA$ is the beam waist at the LiNbO_3 surface, λ_p is the pump wavelength, NA is the numerical aperture of the microscope, $z_R = \pi n_{\text{LiNbO}_3} w_p^2 / \lambda_p$ is the distance at which the beam intensity decays to the half, and $n_{\text{LiNbO}_3} = 2.2$ is the refractive index of the LiNbO_3 .

In order to accurately calculate the effective pump rate associated to the bulk laser operation, we must estimate the distribution of active emitters that achieve enough population inversion to reach the lasing threshold. Considering the Nd^{3+} ions as four-level quantum emitters, with a dominant lasing transition with $\tau_{21}=100 \text{ }\mu\text{s}$, the population inversion at each point of space \mathbf{r} is given by:¹

$$\frac{N(\mathbf{r})}{N_{\text{tot}}} = \frac{1}{1 + (W_p(\mathbf{r})\tau_{21})^{-1}} \quad (3)$$

with $W_p(\mathbf{r}) = \sigma_a \epsilon_0 c n_{\text{LiNbO}_3} |\mathbf{E}_a(\mathbf{r})| / (\hbar \omega_a)$, where σ_a is given by the experimental absorption cross section, ϵ_0 and c are the dielectric permittivity and the velocity of light in vacuum, respectively; $\omega_a = 2\pi c / \lambda_a$ is the angular absorption frequency, with $\lambda_a = \lambda_p$, and $N_{\text{tot}} \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ is the total number of emitters. In addition, the threshold population inversion (i.e., the condition for which $N(\mathbf{r})=N_{th}$ at some point of the gain medium), is given by: $N_{th} = 2(c \tau_p \sigma_e)^{-1}$, where $\tau_p = Q \lambda_e / (2\pi c n_{\text{LiNbO}_3})$, $\sigma_e \approx 2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ is the emission cross section of the Nd^{3+} ions at the wavelength: $\lambda_e=1385 \text{ nm}$, and Q is the quality factor of the cavity mode at this wavelength.² Therefore, using the expressions (1) and (2) for a given pump power P_{in} into eq. (3) above, the region of active emitters is delimited by a surface given by:

$$\frac{\exp\left(-\frac{2r^2}{w_p^2} \frac{1}{1 + (z/z_R)^2}\right)}{1 + (z/z_R)^2} = K \quad (4)$$

where: $K = \pi \hbar \omega_a w_p^2 / \{2 \sigma_a n_{\text{LiNbO}_3} P_{in} \tau_{21} [(N_{\text{tot}}/N_{th})-1]\}$, is a constant.

Figure S2 shows how the optical gain profile $G(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_a(\mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}_e(\mathbf{r})|^2$ is calculated. As described, the pump field distribution in the active medium follows Eq. (1) (see Fig. S2a), while the cavity mode

field distribution at $\lambda_e = 1385$ nm is given by: $|\mathbf{E}_e(z)|^2 \sim \cos^2(n_{\text{LiNbO}_3} k_0 z)$ (Fig. S2b), with $k_0 = 2\pi/\lambda_e$. By integrating the optical gain profile over the aforementioned region (see Fig. S2c), we obtain the effective pump rate associated to bulk laser operation. Our model is fitted to the losses given by the mirror reflectivity: $\mathcal{Q} \approx 10^5$, and the range of pump powers used in the experiment: $P_{\text{in}} \approx 100$ mW, providing good quantitative agreement with the measured values of the FMHW reduction factor.

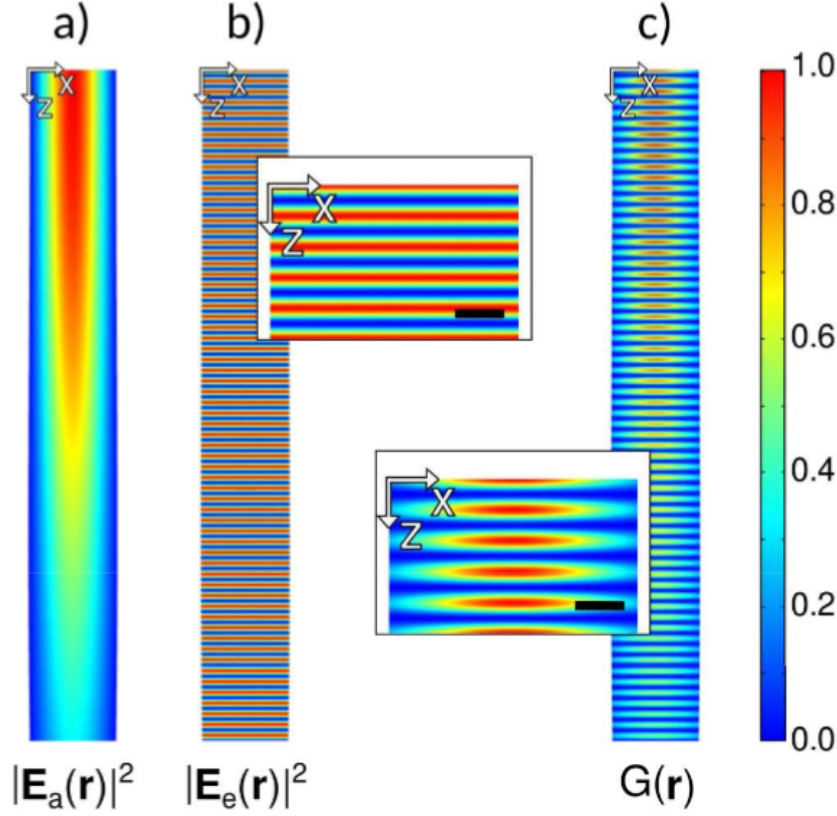


Figure S2: Analysis of the optical gain distribution of bulk laser operation, for the case $\lambda_p = 808$ nm. We consider an input power of $P_{\text{in}} = 100$ mW. (a) Pump electric field $|\mathbf{E}_a(\mathbf{r})|$, modelled as a Gaussian beam (TEM₀₀) impinging normally onto the LiNbO₃ surface. (b) Electric field profile, $|\mathbf{E}_e(\mathbf{r})|$, calculated for the cavity mode at the laser wavelength $\lambda_e = 1385$ nm. Insets of panels (a) and (b) show close-up views on each of the field distributions close to the active medium surface. The size of the scale bar is 500 nm. (c) Optical gain profile, defined as $G(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_a(\mathbf{r})|^2 |\mathbf{E}_e(\mathbf{r})|^2$. Due to the pump beam dissipation inside the active medium, we assume that the active ions do not contribute to lasing action for $z > z_R$. All the values have been normalized to the maximum of the scale.

References

1. Siegman, A. E., *Lasers*. University Science Book, 1986.
2. Saleh, B. E. A.; Teich, M. C. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, 1991.

Patente de invención española

Nanolaser de estado sólido multifrecuencia

*Pablo Molina de Pablo, Luisa E. Bausá López, María de la O
Ramírez, David Hernández Pinilla, Carmen de las Heras Molinos*

Titular: Universidad Autónoma de Madrid (100%)

Nº PUBLICACIÓN: ES2665885 (2019)

Nº SOLICITUD: **P201631391**

Nº PUBLICACIÓN: **ES2665885**

TITULAR/ES:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FECHA EXPEDICIÓN: 31/01/2019

TÍTULO DE PATENTE DE INVENCION

Cumplidos los requisitos previstos en la vigente Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes, se expide el presente TÍTULO, acreditativo de la concesión de la Patente de Invención. La solicitud ha sido tramitada y concedida con realización del Informe sobre el Estado de la Técnica y sin examen previo de los requisitos sustantivos de patentabilidad.

Se otorga al titular un derecho de exclusiva en todo el territorio nacional, bajo las condiciones y con las limitaciones previstas en la Ley de Patentes. La duración de la patente será de **veinte años** contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud (31/10/2016).

La patente se concede sin perjuicio de tercero y sin garantía del Estado en cuanto a la validez y a la utilidad del objeto sobre el que recae.

Para mantener en vigor la patente concedida, deberán abonarse las tasas anuales establecidas, que se pagarán por años adelantados. Asimismo, deberá explotarse el objeto de la invención, bien por su titular o por medio de persona autorizada de acuerdo con el sistema de licencias previsto legalmente, dentro del plazo de cuatro años a partir de la fecha presentación de la solicitud de patente, o de tres años desde la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial, aplicándose el plazo que expire más tarde.



Ana María Redondo Mínguez
Jefe/a de Servicio de Actuaciones Administrativas
(P.D. del Director del Departamento de Patentes e I.T., resolución 05/09/2007)





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① N.º solicitud: 201631391
② Fecha de presentación de la solicitud: 31.10.2016
③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.:	H01S5/06 (2006.01)
-------------	---------------------------

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Seidel Jan et al. SHEDDING LIGHT ON NANOSCALE FERROELECTRICS. Current Applied Physics, 20140616 North-Holland, Amsterdam, NL. Jung Ranju, 16/06/2014, Vol. 14, Nº 8, Páginas 1083 - 1091, XP029014448 ISSN 1567-1739, <DOI:10.1016/j.cap.2014.06.003>	1-10
A	Wen Lan Gao et al.. SELF-FREQUENCY CONVERSION LASER IN ND-DOPED CALCIUM BARIUM NIOBATE FERROELECTRIC CRYSTAL. IEEE Photonics Technology Letters 20130801 IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 01/08/2013, Vol. 25, Nº 15, Páginas 1405 - 1407, XP011519545 <DOI: 10.1109/LPT.2013.2265273>	1-10
A	Ródenas A et al.. WIDE INFRARED AND VISIBLE TUNABILITY FROM A ND3:BA2NANBO15 SELF-FREQUENCY-CONVERTER DISORDERED LASER CRYSTAL. Journal of Applied Physics, 20060125 American Institute of Physics, US. 25/01/2006, Vol. 99, Nº 2, Páginas 26105 - 026105-3, XP012083683 ISSN 0021-8979	1-10
<div>Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud</div>		
<div>El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:</div>		
Fecha de realización del informe 12.02.2018	Examinador J. Botella Maldonado	Página 1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01S

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, XPAIP, XPI3E, INSPEC.

OPINIÓN ESCRITA

N° de solicitud: 201631391

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.02.2018

Declaración**Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**Reivindicaciones 1-10
Reivindicaciones**SI**
NO**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**Reivindicaciones 1-10
Reivindicaciones**SI**
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Seidel Jan et al. SHEDDING LIGHT ON NANOSCALE FERROELECTRICS. Current Applied Physics, 20140616 North-Holland, Amsterdam, NL. Jung Ranju, Vol. 14, Nº 8, Páginas 1083 - 1091, XP029014448 ISSN 1567-1739, <DOI: 10.1016/j.cap.2014.06.003>	16.06.2014
D02	Wen Lan Gao et al. SELF-FREQUENCY CONVERSION LASER IN ND-DOPED CALCIUM BARIUM NIOBATE FERROELECTRIC CRYSTAL. IEEE Photonics Technology Letters 20130801 IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, Vol. 25, Nº 15, Páginas 1405 - 1407, XP011519545 <DOI: 10.1109/LPT.2013.2265273>	01.08.2013
D03	Ródenas A et al. WIDE INFRARED AND VISIBLE TUNABILITY FROM A ND3:BA2NANBO15 SELF-FREQUENCY-CONVERTER DISORDERED LASER CRYSTAL. Journal of Applied Physics, 20060125 American Institute of Physics, US. Vol. 99, Nº 2, Páginas 26105 - 026105-3, XP012083683 ISSN 0021-8979	25.01.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 presenta una panorámica en la investigación y desarrollo que se lleva a cabo en el campo de las interacciones entre luz y materiales ferroeléctricos a escala nanométrica en un rango de frecuencias desde los rayos X a los THz. Comentando las complejas respuestas ópticas no lineales y la utilización de un acoplo electromecánico que al cambiar la pauta de los dominios influya sobre las propiedades ópticas consiguiéndose dispositivos fotónicos sintonizables.

El documento D02 presenta un sistema laser basado en cristal ferroeléctrico Nd: CBN-28. Utiliza como fuente de bombeo un diodo laser cuya luz se enfoca hacia el medio de ganancia constituido por el cristal ferroeléctrico confinado entre dos espejos enfrentados siendo el de salida un acoplador plano-plano. Se obtienen simultáneamente la frecuencia de auto-doblado y la frecuencia de auto suma.

El documento D03 presenta un sistema laser de sintonía continua en el infrarrojo y el rango visible a partir de un cristal Nd3+: Ba2 NaNb5 O15 situado en una cavidad constituida entre dos espejos en la que se sitúa además un filtro birrefringente en ángulo de Brewster para seleccionar la longitud de onda. La radiación de un láser de bombeo es colimada y enfocada hacia el eje polar común de la cavidad y el cristal.

Consideramos que ninguno de estos documentos anticipa la invención tal como se reivindica en las reivindicaciones de la 1ª a la 10ª, ni hay en ellos sugerencias que dirijan al experto en la materia hacia el objeto reivindicado en las citadas reivindicaciones.

Por lo tanto las reivindicaciones de la 1ª a la 10ª poseen novedad y actividad inventiva (Artículos 6 y 8 LP).

Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones de mayor relevancia de este trabajo de tesis:

Intensificación plasmónica de emisiones producidas mediante conversión de energía NIR-VIS en cristales $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:LiNbO}_3$

- Se ha demostrado la intensificación en hasta un 50 % de las emisiones del ion Er^{3+} generadas mediante conversión NIR-VIS a partir de transferencia de energía resonante $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ en las proximidades de cadenas de NPs de Ag.
- Se ha determinado que el mecanismo dominante de la intensificación es el confinamiento de la radiación de excitación por dichas nanoestructuras. De acuerdo con esto, la intensificación plasmónica de la absorción local del Yb^{3+} se produce para los dos fotones involucrados en el proceso de transferencia de energía $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$, resultando en la intensificación cuadrática de las emisiones del Er^{3+} . Los resultados ponen de manifiesto la relevancia del acoplo de las LSPRs con la radiación de excitación en procesos de transferencia de energía de carácter multi-fotón.
- Hasta donde sabemos, este trabajo constituye el primer estudio del impacto de LSPRs en luminiscencia generada mediante conversión de energía NIR-VIS utilizando un cristal en volumen como sustrato ópticamente activo para nanoestructuras plasmónicas.

Acción láser en la nanoescala en el sistema $\text{Nd}^{3+}\text{:MgO:LiNbO}_3$ en cristales *corte y*

- El confinamiento del campo electromagnético generado en las inmediaciones de las cadenas de NPs de Ag depositadas sobre la cara y del cristal ha permitido el acceso a la transición *Stark* de carácter π $^4\text{F}_{3/2}(\text{R}_1) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Y}_3)$, para la que el ion Nd^{3+} muestra la sección eficaz de emisión estimulada más alta del sistema.
- Como consecuencia, se ha obtenido acción láser en la nanoescala en dicha transición a la longitud de onda 1085 nm, observándose una reducción del umbral de bombeo en un factor 3 respecto a los resultados obtenidos en *corte z*.
- El valor de la reducción del umbral obtenido es consistente con los valores de la sección eficaz de emisión estimulada de las transiciones involucradas.

- El rendimiento obtenido respecto al cristal desprovisto de estructuras metálicas muestra un incremento de la eficiencia láser en un factor 7 y una reducción de umbral en un factor 2.

- La presencia de MgO fue necesaria para reducir el daño fotorrefractivo generado en los cristales de LiNbO_3 con *corte y* debido al alto coeficiente electro-óptico que presentan en esta geometría respecto al de los cristales con *corte z*.

Operación multilínea en la nanoescala en un único dispositivo láser

- Se ha demostrado operación multilínea en la nanoescala simultáneamente en múltiples longitudes de onda en el sistema láser $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ (*corte y*) provisto de cadenas de NPs de Ag.

- Gracias al carácter no lineal del cristal y al rendimiento láser mejorado por el efecto de las nanoestructuras plasmónicas, se habilitan procesos de autosuma y autodoblado de frecuencias en la nanoescala. Esto permite la generación simultánea de radiación coherente IR (1085 nm), verde (542 nm) y radiación sintonizable azul (464 – 467 nm) en las cercanías de las nanoestructuras metálicas.

- Los resultados constituyen uno de los primeros ejemplos de operación multilínea en la nanoescala mediante un único dispositivo láser.

Extensión del rango espectral de acción láser en la nanoescala en el sistema híbrido $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

- Se ha extendido el rango de operación del nanoláser de estado sólido asistido por plasmones a una zona espectral de alta relevancia tecnológica como es la segunda ventana biológica y la banda E de telecomunicaciones. En particular, se ha demostrado acción láser en la nanoescala en 1385 nm (transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ del ion Nd^{3+}), gracias al confinamiento de la radiación de bombeo inducido por cadenas de NPs de Ag.

Generación de radiación láser en la nanoescala a partir de múltiples longitudes de onda de bombeo

- Se ha demostrado por primera vez la posibilidad de bombeo óptico en múltiples longitudes de onda para un láser operando en la nanoescala.

- La ancha respuesta espectral del modo plasmónico longitudinal de las cadenas de Ag permite el solapamiento espectral con gran variedad de bandas de absorción del Nd^{3+} sobre las que se puede sintonizar el bombeo óptico para obtener radiación láser en la nanoescala. Concretamente, esta se ha demostrado bombeando a las longitudes de onda de 587 nm, 751 nm, 808 nm y 886 nm.
- La mayor reducción del umbral láser con respecto a la configuración volumétrica corresponde a una longitud de onda de bombeo de 587 nm, obteniéndose una reducción del umbral láser de hasta un factor 2.5.

Incremento de la coherencia temporal en emisión láser en la nanoescala en el sistema híbrido $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

- Se ha observado una reducción de la anchura de línea láser de hasta un 35% en las proximidades de las cadenas de Ag para múltiples longitudes de onda de bombeo respecto al sistema desprovisto de dichas nanoestructuras ($\Delta\omega = 0.27 \text{ cm}^{-1}$). La máxima reducción observada en el sistema corresponde a un bombeo óptico de longitud de onda 587 nm, con el que se registró una anchura de línea de $\Delta\omega = 0.20 \text{ cm}^{-1}$.
- El estudio teórico ha concluido que el confinamiento del campo electromagnético generado por las nanoestructuras metálicas incrementa la eficiencia de bombeo del sistema e induce un aumento de la coherencia temporal en las proximidades de las mismas.
- Los valores de anchura de línea láser registrados son, hasta donde sabemos, los más estrechos reportados hasta la fecha para un sistema con emisión láser en la nanoescala.

Conclusiones globales y perspectivas futuras

- La combinación de láseres de estado sólido con nanoestructuras plasmónicas ha demostrado ser una plataforma funcional para la obtención de fuentes de luz coherente en la nanoescala. Además, las plataformas basadas en cristales de LiNbO_3 podrían permitir la integración de nanoláseres con otras funciones fotónicas tales como modulación de intensidad, guía de ondas o conversión de frecuencias en un único chip fotónico, dando lugar a nuevas aplicaciones en campos como la computación cuántica, las telecomunicaciones o sensores, entre otros.

Publicaciones

A continuación se recogen las publicaciones originadas a lo largo de esta tesis:

1. Plasmon enhanced energy-transfer up-conversion in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped LiNbO₃ crystal.

David Hernández-Pinilla, Pablo Molina, José Luis Plaza, Luisa E. Bausá, Mariola O Ramírez.

Optical Materials 63, 173-178 (2017).

2. Multiline operation from a single plasmon-assisted laser.

David Hernández-Pinilla, Pablo Molina, Carmen de las Heras, Jorge Bravo-Abad, Luisa E. Bausá, Mariola O Ramírez.

ACS Photonics 5, 406-412 (2018).

3. Spectral narrowing in a subwavelength solid-state laser.

David Hernández-Pinilla, Javier Cuerda, Pablo Molina, Mariola O Ramírez, Luisa E. Bausá.

ACS Photonics 6, 2327-2334 (2019).

Otras publicaciones directamente relacionadas con el tema de la tesis doctoral:

4. Hybrid plasmonic-ferroelectric architectures for lasing and SHG processes at the nanoscale.

Mariola O Ramírez, Pablo Molina, Alejandro Gómez-Tornero, David Hernández-Pinilla, Laura Sánchez-García, Sol Carretero-Palacios, Luisa E. Bausá.

Advanced Materials 1901428 (2019).

Otras publicaciones del autor originadas durante el período de la tesis doctoral:

5. Spectral reflectance data of a high temperature stable solar selective coating based on MoSi₂-Si₃N₄.

David Hernández-Pinilla, Adrián Rodríguez-Palomo, Leopoldo Álvarez-Fraga, Eva Céspedes, José Emilio Prieto, Ángel Muñoz-Martín, Carlos Prieto.

Data in brief 7, 1483-1485 (2016).

6. MoSi₂-Si₃N₄ absorber for high temperature solar selective coating.

David Hernández-Pinilla, Adrián Rodríguez-Palomo, Leopoldo Álvarez-Fraga, Eva Céspedes, José Emilio Prieto, Ángel Muñoz-Martín, Carlos Prieto.

Solar Energy Materials and Solar Cells 152, 141-146 (2016).

7. Mo coordination and thermal stability of the Mo-Si₃N₄ absorbers for solar selective coatings.

Carlos Prieto, Eva Céspedes, David Hernández-Pinilla, Adrián Rodríguez-Palomo, Olga Sánchez, Félix Jiménez-Villacorta, Eduardo Salas-Colera.

MRS Advances 2, 3061-3068 (2017).

8. High-temperature air-stable solar selective coating based on MoSi₂-Si₃N₄ composite.

Adrián Rodríguez-Palomo, Eva Céspedes, David Hernández-Pinilla, Carlos Prieto.

Solar Energy Materials and Solar Cells 174, 50-55 (2018).